

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-150086

(43)Date of publication of application : 13.06.1995

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

(21)Application number : 05-298201

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 29.11.1993

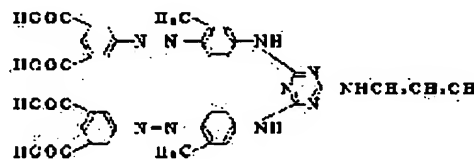
(72)Inventor : TERAOKA HISASHI  
 TAKIZAWA YOSHIHISA  
 YAMAMOTO MAYUMI  
 NAGASHIMA SATOSHI  
 SATO SHINICHI  
 SAITOU ERIKO  
 HATTORI YOSHIFUMI  
 MURAI KEIICHI  
 MAFUNE KUMIKO  
 YAMAMOTO TAKAO  
 SANADA MIKIO  
 KATSURAGI TAKASHI

(54) INK, METHOD FOR INK RECORDING USING THE SAME AND DEVICE USING THE SAME INK

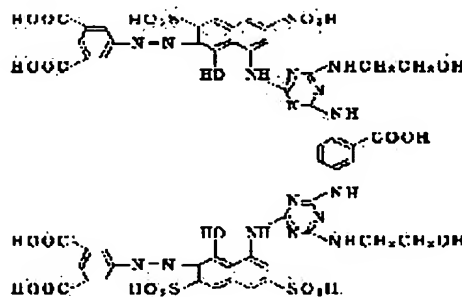
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain ink having excellent dissolution stability of dye and water resistance, providing a high-quality colored picture image, comprising a dye containing at least one ammonium ion in a molecule and an organic amine.

CONSTITUTION: This ink comprises (A) a dye containing at least one ammonium ion as a counter ion in a molecule, especially preferably compounds of formula I and II, etc., (B) an organic amine, preferably a primary to a tertiary amine such as monoethanolamine or diethanolamine, preferably further (C) a surfactant, (D) a nitrogen-containing compound, (E) at least one compound of a hydroxide and an alkali metal salt and (F) a sulfate. The amount of the component A is 0.2-10%, preferably 0.5-8.0% based on the whole amount of the ink. The amount of the component B is 0.01-10%, preferably 0.1-5.0% based on the whole amount of the ink.



I



II

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 17.12.2002

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3423382

[Date of registration] 25.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection] 2003-01011

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection] 16.01.2003

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-150086

(43)公開日 平成7年(1995)6月13日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z			
B 4 1 J 2/01				
B 4 1 M 5/00		E 8808-2H		
			B 4 1 J 3/ 04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数40 O L (全 29 頁)

(21)出願番号 特願平5-298201

(22)出願日 平成5年(1993)11月29日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 寺岡 恒

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ  
ン株式会社内

(72)発明者 滝沢 ▲吉▼久

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ  
ン株式会社内

(72)発明者 山本 真由美

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ  
ン株式会社内

(74)代理人 弁理士 丸島 儀一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インク、これを用いたインクジェット記録方法及びかかるインクを用いた機器

(57)【要約】

【目的】 種々の普通紙に対して印字物の耐水性が良好で、長期保存後でもオリフィスでの目詰まりを生じないインクを提供する。

【構成】 色材及びこれを溶解する液媒体を含むインクにおいて、カウンターイオンとして少なくとも一つのアンモニウムイオンを有する染料と有機アミンとを含有することを特徴とするインク。

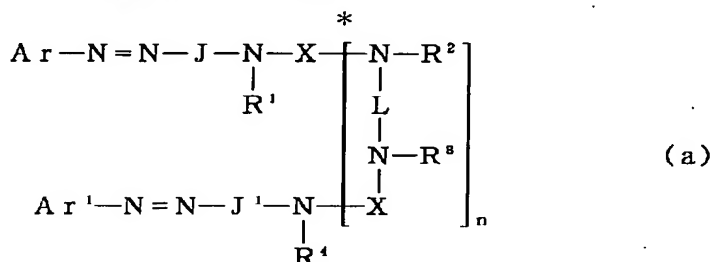
【特許請求の範囲】

【請求項１】 色材及びこれを溶解する液媒体を含むインクにおいて、カウンターイオンとして少なくとも一つのアンモニウムイオンを有する染料と有機アミンとを含有することを特徴とするインク。

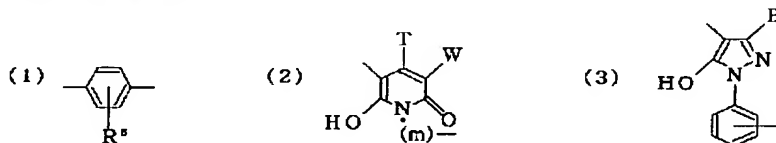
【請求項 2】 更に界面活性剤を含有する請求項 1 に記載のインク。

【請求項 3】 更に含窒素化合物を含有する請求項 1 又は 2 に記載のインク。

【請求項4】 更に水酸化物、アルカリ金属塩のうちの 10  
少なくとも一つの化合物を含有する請求項1乃至3に記  
載のインク。 \*



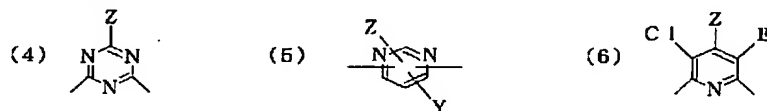
(式中、 $A_r$ 、 $A_{r^1}$ は独立にアリール基又は置換アリール基を表し、 $A_r$ 、 $A_{r^1}$ の少なくとも一つは $-COOH$ 及び $-COSH$ から選ばれる置換基を少なくとも一※  
20※つ有し、 $J$ 、 $J^1$ はそれぞれ独立に下式(1)～(3)で表される基を表す。  
【外2】



式中、R<sup>6</sup>は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシハロゲン、シアノ基、ウレイド、NHCOR<sup>6</sup>から選択される基であり、R<sup>6</sup>は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、置換アラルキル基を表す。Tはアルキル基を表し、Wは水素原子、シアノ基、 $-\text{CONR}^{10}\text{R}^{11}$ 、ピリジニウム、 $-\text{COOH}$ から選択される基であり、m★

★はC<sub>2</sub>～C<sub>8</sub>のアルキレン鎖を表し、Bは水素原子、アルキル基又は-COOHを表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基を表し、Lは2価の有機結合基を表す。Xは独立にカルボニル基又は下式(4)～(6)の基を表す。

【外3】



式中、ZはOR<sup>7</sup>、SR<sup>7</sup>、NR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>を表し、Yは水素原子、塩素原子あるいはシアノ基を表し、Eは塩素原子あるいはシアノ基を表す。R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>は独立に水素原子、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、置換アラルキル基、またはR<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>が結合された窒素原子と一緒に5員環又は6員環を形成する。(a)がSO<sub>3</sub>H基を持たない場合は少なくとも2つの-COOH、-COSHから選ばれた基を有し、(a)がSO<sub>3</sub>H基を持つ場合は-COOH、-COSHから選ばれた基が少なくともSO<sub>3</sub>H基の数と同数有する)

$$A \text{ r } ^1N=N-J-X-(NR^1-L-NR^2-X)_n-J \quad 50$$

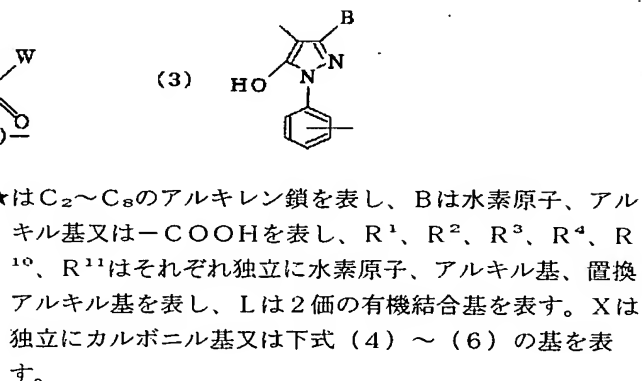
\*【請求項5】 更に硫酸塩を含有する請求項1乃至4に記載のインク。

【請求項6】 前記染料が少なくとも一つのカルボキシル基を有する請求項1乃至5に記載のインク。

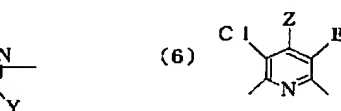
【請求項 7】 前記染料が 2 価の有機結合基を有する請求項 1 乃至 6 に記載のインク。

【請求項 8】 前記染料が下記構造式 (a) ~ (d) で示される化合物の少なくとも 1 つの  $-COOH$  もしくは  $-COSH$  をアンモニウムで造塩したもののうちの少なくとも 1 種である請求項 1 乃至 7 に記載のインク。

【外 1】

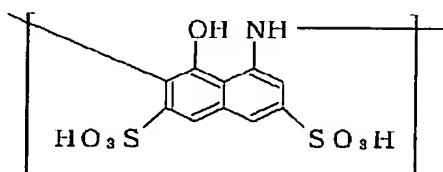


【外3】


$$-N = N A r^2 \quad (b)$$

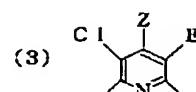
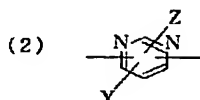
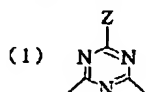
(式中 J は以下の基を表し、

【外4】



$A_r^1$ 、 $A_r^2$ は独立にアリアル基又は置換アリアル基を表し、 $A_r^1$ 、 $A_r^2$ の少なくとも一つは $-COOH$ 、 $-COSH$ から選ばれた置換基を少なくとも一つ有する。

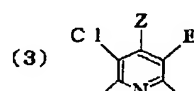
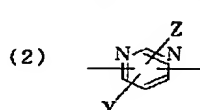
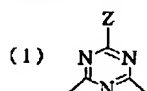
$R^1$ 、 $R^2$ は独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基又は置換アルケニル基を表し、 $L$ は2価の有機結合基を表し、 $n$ は0又は1であり、 $X$ はカル\*



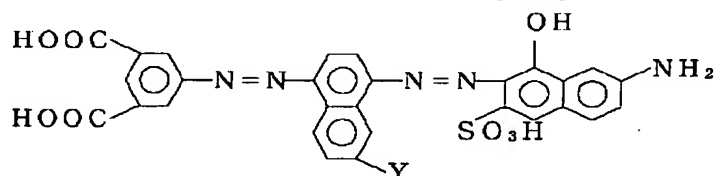
式中 $Z$ は $NR^3R^4$ 、 $SR^5$ 、 $OR^5$ を表し、 $Y$ は水素原子、塩素原子、 $Z$ 、 $SR^6$ 、 $OR^6$ を表し、 $E$ は塩素原子あるいはシアノ基を表す。 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ は独立に

水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、置換アラルキル基又は $R^3$ 、 $R^4$ が結合された窒素原子と一緒に5員環又は6員環を形成する。

(b)は $-COOH$ 、 $-COSH$ から選ばれた基が少なくとも $SO_3H$ 基の数と同数有する)



式中 $Z$ は $NR^4R^5$ 、 $SR^6$ 、 $OR^6$ を表し、 $Y$ は水素原子、塩素原子、 $Z$ 、 $SR^7$ 、 $OR^7$ を表し、 $E$ は塩素原子あるいはシアノ基を表す。 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基、又は $R^4$ 、 $R^5$ が結合された窒素原子と一緒に5★



(式中 $Y$ は水素原子あるいは $SO_3H$ を表す)

【請求項9】 前記構造式(d)で示される染料のうちの少なくとも一つと、黄色染料と青色染料の中から選ばれる少なくとも一つの染料を併有する請求項8に記載のインク。

【請求項10】 前記黄色染料が、前記構造式(a)で示される化合物、C. I. アシッドイエロー17:1、C. I. アシッドイエロー23、C. I. アシッドイエロー49、C. I. アシッドイエロー65、C. I. アシッドイエロー104、C. I. アシッドイエロー183、C. I. アシッドイエロー155、C. I. アシッドイエロー194、C. I. ダイレクトイエロー86、C. I. ダイレクトイエロー106、C. I. ダイレクトイエロー142、C. I. ダイレクトイエロー194から選ばれる少なくとも一つである請求項9に記載のインク。

【請求項11】 前記青色染料が、前記構造式(c)で示される化合物、C. I. アシッドブルー9、C. I.

\*ボニル基又は下式(1)～(3)に基を表す。  
【外5】

※Pc( $SO_3H$ )<sub>t</sub>( $SO_2-NR^1-L-NR^2-X-NR^3-G$ )<sub>q</sub> (c)

10 (式中Pcは金属を含有するフタロシアニン核を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラルキル基又は置換アラルキル基を表し、 $L$ は2価の有機結合基を表し、 $X$ はカルボニル基又は下式(1)～(3)の基を表す。

※ 【外6】

★員環又は6員環を形成する。 $G$ は $-COSH$ 及び $-COOH$ から選択された1個又は2個の基によって置換された無色の有機基を表し、( $t+q$ )は3～4である。

(c)は少なくとも一つの $SO_3H$ 基と同数の $COSH$ 及び $COOH$ から選択された基を有する)

【外7】

アシッドブルー13、C. I. アシッドブルー68、C. I. アシッドブルー69、C. I. アシッドブルー138、C. I. アシッドブルー185、C. I. アシッドブルー249、C. I. アシッドブルー258、C. I. ダイレクトブルー83、C. I. ダイレクトブルー86、C. I. ダイレクトブルー87、C. I. ダイレクトブルー95、C. I. ダイレクトブルー143、C. I. ダイレクトブルー166、C. I. ダイレクトブルー176、C. I. ダイレクトブルー199から選ばれる少なくとも一つである請求項9に記載のインク。

【請求項12】 前記構造式(d)で示される染料と前記黄色染料との混合比が、重量比で40:1～4:1の範囲にある請求項9に記載のインク。

【請求項13】 前記構造式(d)で示される染料と前記青色染料との混合比が、重量比で40:1～4:1の範囲にある請求項11に記載のインク。

【請求項14】 前記有機アミンがモノエタノールアミ

ン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン及びトリプロパノールアミンから選ばれる請求項 1 乃至 13 に記載のインク。

【請求項 15】 前記有機アミンの含有量がインク全重量の 0.01～5.0% の範囲にある請求項 1 乃至 14 に記載のインク。

【請求項 16】 前記界面活性剤がイオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、或いはこれら 2 種以上の混合物である請求項 2 乃至 15 に記載のインク。 10

【請求項 17】 前記界面活性剤が非イオン性界面活性剤である請求項 2 乃至 16 に記載のインク。

【請求項 18】 前記界面活性剤が高級アルコールのエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキサイド付加物、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物から選ばれた少なくとも一種である請求項 2 乃至 17 に記載のインク。

【請求項 19】 前記界面活性剤の含有量がインク全重量の 0.01～10% の範囲にある請求項 2 乃至 18 に記載のインク。 20

【請求項 20】 前記含窒素化合物が尿素又はその誘導体である請求項 3 乃至 19 に記載のインク。

【請求項 21】 前記含窒素化合物の含有量がインク全重量の 0.01～20% の範囲にある請求項 3 乃至 20 に記載のインク。

【請求項 22】 前記水酸化物が水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム及び水酸化アンモニウムから選ばれる請求項 4 乃至 21 に記載のインク。 30

【請求項 23】 前記水酸化物の含有量がインク全重量の 0.01～5.0% の範囲にある請求項 4 乃至 22 に記載のインク。

【請求項 24】 前記アルカリ金属塩が酢酸ナトリウム、酢酸リチウム、酢酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸リチウム、硝酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸リチウム、リン酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム及び炭酸カリウムから選ばれる請求項 4 乃至 23 に記載のインク。

【請求項 25】 前記アルカリ金属塩の含有量がインク全重量の 0.01～5.0% の範囲にある請求項 4 乃至 24 に記載のインク。 40

【請求項 26】 前記硫酸塩が硫酸ナトリウム、硫酸リチウム、硫酸カリウム及び硫酸アンモニウムから選ばれる請求項 5 乃至 25 に記載のインク。

【請求項 27】 前記硫酸塩の含有量がインク全重量の 0.01～5.0% の範囲にある請求項 5 乃至 26 に記載のインク。

【請求項 28】 インク滴を記録信号に応じてオリフィスから吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット 50

記録方法において、上記インクが請求項 1 乃至 27 に記載のインクであることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 29】 インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させる請求項 28 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 30】 インクを収容したインク収容部、該インクをインク滴として吐出させるためのヘッド部を備えた記録ユニットにおいて、前記インクが請求項 1 乃至 27 に記載のインクであることを特徴とする記録ユニット。

【請求項 31】 ヘッド部がインクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させるヘッドである請求項 29 に記載の記録ユニット。

【請求項 32】 インク収容部がポリウレタンまたはセルロースまたはポリビニルアセテートで形成されている請求項 30 に記載の記録ユニット。

【請求項 33】 インクを収容したインク収容部を備えたインクカートリッジにおいて、前記インクが請求項 1 乃至 27 に記載のインクであることを特徴とするインクカートリッジ。

【請求項 34】 インク収容部がポリオレフィンで形成された接液面を有する請求項 30 に記載のインクカートリッジ。

【請求項 35】 インクを収容したインク収容部と、該インクをインク滴として吐出させるためのヘッド部を有する記録ユニットを備えたインクジェット記録装置において、前記インクが請求項 1 乃至 27 に記載のインクであることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項 36】 ヘッド部がインクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させるヘッドである請求項 35 に記載のインクジェット記録装置。

【請求項 37】 インク収容部が、ポリウレタンまたはセルロースまたはポリビニルアセテートで形成されている請求項 35 に記載のインクジェット記録装置。

【請求項 38】 インク滴を吐出するための記録ヘッド、インクを収容したインク収容部を有するインクカートリッジ及び該インクカートリッジから記録ヘッドにインクを供給するためのインク供給部を備えたインクジェット記録装置において、前記インクが請求項 1 乃至 27 に記載のインクであることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項 39】 記録ヘッドが、インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させるヘッドである請求項 38 に記載のインクジェット記録装置。

【請求項 40】 インク収容部がポリオレフィンで形成された接液面を有する請求項 38 に記載のインクジェット記録装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はインクジェット記録技術に関し、詳しくは、染料の溶解安定性に優れ、普通紙に対して印字物の耐水性に優れ、高画質なカラー画像が得られるインク、これを用いたインクジェット記録方法及びかかるインクを用いた記録機器に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、インクジェット用インクに関して様々な組成のものが報告されている。それらは、各種の染料を水又はその他の有機溶剤に溶解又は分散せしめたものである。中でも近年では普通紙に印字した場合の印字物の耐水性が求められており、これに対して、インクの組成及び物性等の多様な面から詳細な研究開発がなされている。

【0003】例えば特開平2-296878号公報及び特開平2-255876号公報には、水性インク組成物にポリアミンを含有させることが提案されている。しかしこのようなインクにおいては、染料の親水基部を造塩させるため、インクの溶解性が低下しオリフィスの目づまりのような信頼性の低下や、印字物上でブロンズ（染料の会合）を起こすために印字にムラができたり、印字濃度が低い場合がある。また、インクの溶解性を上げる目的で溶解安定剤をインク中に多量に含有させることも考えられるが、この場合溶解安定剤を多量にいれなければならない、かかるインクを使用して形成された印字物の画像品位が低下する。

【0004】また、特開平3-91577号公報には染料がカルボキシル基を有し、さらにアンモニウム塩あるいは揮発性の置換アンモニウム塩を有することによって、印字物上においてアンモニアあるいはアミンが揮発し、遊離酸となることで耐水性を向上させることが提案されている。しかしながらこの場合においても、インクの初期の溶解性は良好であっても、インク中で徐々にアンモニアあるいはアミンが揮発することにより溶解性が低下し、目づまり、インクの安定性の低下の原因となる場合が多い。また、同様の理由で印字物上に、特に、酸性紙上でのブロンズも起こしやすい。

【0005】この他、既存染料、新規構造染料を用いた耐水性に優れたインク組成物の提案が種々なされているが、前記諸条件を全て満足するものはまだ見受けられない。

【0006】また、EP0468647A1、EP0468648A1、EP0468649A1には、カルボキシル基を有するジスアゾ系染料やフタロシアン系染料が記載されている。

【0007】更に、米国特許明細書第4963189号にはカルボキシル基を有するジスアゾ系染料が記載され

ている。

【0008】しかしこれらの染料は、元来水や溶剤に溶けにくいものであるから、これまでのインクと比較して印字物の耐水性を良好にさせ得るが、水や溶剤に溶解させてインクにしたとき、例えばカートリッジ内にインクを含んだ状態でそのカートリッジを長期間放置した場合、水や溶剤が蒸発して、インクが高粘度になり乾燥し、固化してしまつて印字できなくなるといった不都合を生じやすい（以下、このような状態を固着と呼ぶ）。また同様に印字中、あるノズルからインクを吐出させた後、そのノズルから一定時間（例えば1分間程度）インクの吐出を行なわなかった場合に、そのノズルからの次の1滴目のインクを吐出させると、安定した吐出が行えず、印字が乱れてしまうといった不都合を起してしまうことがある（以下、このような状態を発一性が悪いと呼ぶ）。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の目的は、種々の普通紙に対して印字物の耐水性が良好で、画像品位に悪影響を与えることなく、インクの長期保存後もオリフィスでの目詰まりがなく、インクの保存安定性等の信頼性を確保したインク、これを用いたインクジェット記録方法及びかかるインクを用いた機器を提供することにある。

【0010】更に本発明の目的は、インクの吐出を休止した後再度インクを吐出させたときに安定したインク滴が形成され、印字の乱れがない信頼性に優れたインクを提供することにある。

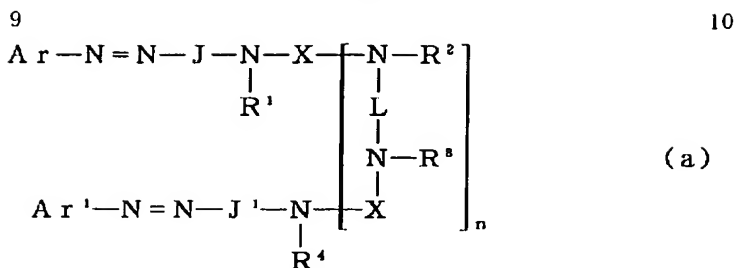
【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的は、以下の本発明によって達成される。

【0012】即ち本発明は、色材及びこれを溶解する液媒体を含むインクにおいて、カウンターイオンとして少なくとも一つのアンモニウムイオンを有する染料と有機アミンとを含有することを特徴とするインクであり、更に界面活性剤を含有し、あるいは更に含窒素化合物を含有し、あるいは更に水酸化物、アルカリ金属塩のうちの少なくとも一つの化合物を含有し、あるいは更に硫酸塩を含有するインクであり、前記染料が少なくとも一つのカルボキシル基を有し、前記染料が2価の有機結合基を有し、前記染料が下記構造式(a)～(d)で示される化合物の-COOHもしくは-COSHのうちの少なくとも1つがアンモニウムで造塩されたもののうちの少なくとも1種であるインクである。

【0013】

【外8】

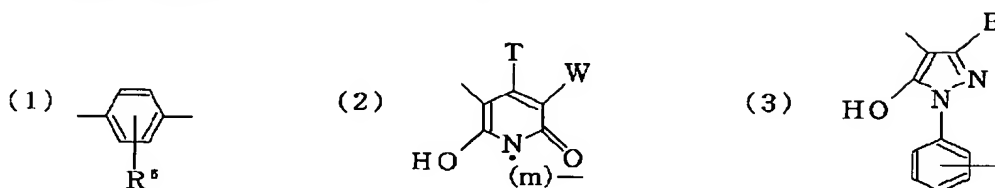


(式中、Ar、Ar'は独立にアリール基又は置換アリール基を表し、Ar、Ar'の少なくとも一つは-COOH及び-COSHから選ばれる置換基を少なくとも一つ有する。J、J'はそれぞれ独立に下式(1)～

\* (3) で表される基を表す。

【0014】

【外9】

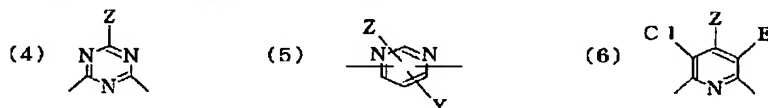


式中、R<sup>5</sup>は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシハロゲン、シアノ基、ウレイド、NHCOR<sup>6</sup>から選択される基であり、R<sup>6</sup>は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラール基、置換アラール基を表す。Tはアルキル基を表し、Wは水素原子、シアノ基、-CONR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>、ピリジニウム、-COOHから選択される基であり、mはC<sub>2</sub>～C<sub>8</sub>のアルキレン鎖を表し、Bは水素原子、アル※

※キル基又は-COOHを表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基を表し、Lは2価の有機結合基を表す。Xは独立にカルボニル基又は下式(4)～(6)の基を表す。

【0015】

【外10】



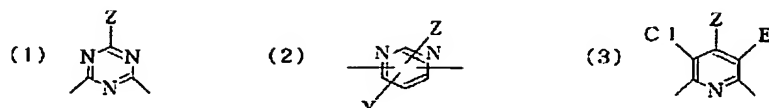
式中、ZはOR<sup>7</sup>、SR<sup>7</sup>、NR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>を表し、Yは水素原子、塩素原子あるいはシアノ基を表し、Eは塩素原子あるいはシアノ基を表す。R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>は独立に水素原子、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラール基、置換アラール基、またはR<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>が結合された窒素原子と一緒に5員環又は6員環を形成する。(a)がSO<sub>3</sub>H基を持たない場合は少なくとも2つの-COOH、-COSHから選ばれた基を有し、(a)がSO<sub>3</sub>H基を持つ場合は-COOH、-COSHから選ばれた基が少なくともSO<sub>3</sub>H基の数と同数有する)

Ar<sup>1</sup>N=N-J-X-(NR<sup>1</sup>-L-NR<sup>2</sup>-X)<sub>n</sub>-J-N=N-NAr<sup>2</sup> (b)

(式中Jは以下の基を表し、

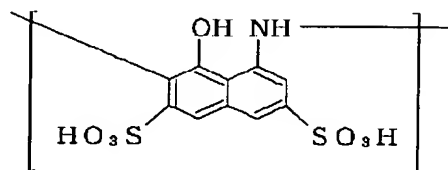
【0016】

【外11】



式中ZはNR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>、SR<sup>5</sup>、OR<sup>5</sup>を表し、Yは水素原

子、塩素原子、Z、SR<sup>6</sup>、OR<sup>6</sup>を表し、Eは塩素原子



Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>は独立にアリール基又は置換アリール基を表し、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>の少なくとも一つは-COOH、-COSHから選ばれた置換基を少なくとも一つ有する。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基又は置換アルケニル基を表し、Lは2価の有機結合基を表し、nは0又は1であり、Xはカルボニル基又は下式(1)～(3)に基を表す。

【0017】

【外12】

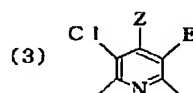
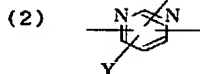
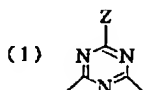


11

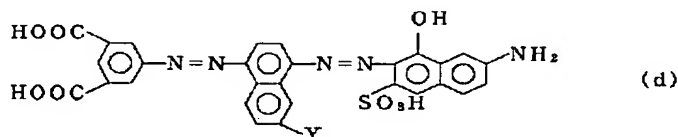
あるいはシアノ基を表す。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、置換アラルキル基又はR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>が結合された窒素原子と一緒に5員環又は6員環を形成する。

(b) は-COOH、-COSHから選ばれた基が少なくともSO<sub>3</sub>H基の数と同数有する)

Pc(SO<sub>3</sub>H)<sub>t</sub>(SO<sub>2</sub>-NR<sup>1</sup>-L-NR<sup>2</sup>-X-NR<sup>3</sup>-G)<sub>q</sub> (c)



式中ZはNR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>、SR<sup>6</sup>、OR<sup>6</sup>を表し、Yは水素原子、塩素原子、Z、SR<sup>7</sup>、OR<sup>7</sup>を表し、Eは塩素原子あるいはシアノ基を表す。R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基、又はR<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>が結合された窒素原子と一緒に5員環又は6員環を形成する。Gは-COSH及び-CO※20



(式中Yは水素原子あるいはSO<sub>3</sub>Hを表す)

又本発明は、前記構造式(d)で示される染料のうちの少なくとも一つと、黄色染料と青色染料の中から選ばれる少なくとも一つの染料を併有し、前記黄色染料が、前記構造式(a)で示される化合物、C. I. アシッドイエロー17:1、C. I. アシッドイエロー23、C. I. アシッドイエロー49、C. I. アシッドイエロー65、C. I. アシッドイエロー104、C. I. アシッドイエロー183、C. I. アシッドイエロー155、C. I. アシッドイエロー194、C. I. ダイレクトイエロー86、C. I. ダイレクトイエロー106、C. I. ダイレクトイエロー142、C. I. ダイレクトイエロー194から選ばれる少なくとも一つであり、前記青色染料が、前記構造式(c)で示される化合物、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー13、C. I. アシッドブルー68、C. I. アシッドブルー69、C. I. アシッドブルー138、C. I. アシッドブルー185、C. I. アシッドブルー249、C. I. アシッドブルー258、C. I. ダイレクトブルー83、C. I. ダイレクトブルー86、C. I. ダイレクトブルー87、C. I. ダイレクトブルー95、C. I. ダイレクトブルー143、C. I. ダイレクトブルー166、C. I. ダイレクトブルー176、C. I. ダイレクトブルー199から選ばれる少なくとも一つであるインクである。

12

\* (式中Pcは金属を含有するフタロシアニン核を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラルキル基又は置換アラルキル基を表し、Lは2価の有機結合基を表し、Xはカルボニル基又は下式(1)~(3)の基を表す。

【0018】

【外13】

※OHから選択された1個又は2個の基によって置換された無色の有機基を表し、(t+q)は3~4である。

(c)は少なくとも一つのSO<sub>3</sub>H基と同数のCOSH及びCOOHから選択された基を有する)

【0019】

【外14】

【0020】更に本発明は、インク滴を記録信号に応じてオリフィスから吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、上記インクを使用することを特徴とするインクジェット記録方法であり、インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させるインクジェット記録方法である。

【0021】本発明は、上記インクを収容したインク収容部、該インクをインク滴として吐出させるためのヘッド部を備えた記録ユニットであり、上記インクを収容したインク収容部を備えたインクカートリッジであり、上記インクを収容したインク収容部と、該インクをインク滴として吐出させるためのヘッド部を有する記録ユニットを備えたインクジェット記録装置であり、又上記インク滴を吐出するための記録ヘッド、インクを収容したインク収容部を有するインクカートリッジ及び該インクカートリッジから記録ヘッドにインクを供給するためのインク供給部を備えたインクジェット記録装置である。

【0022】

【作用】本発明は、印字物の耐水性に優れたインクの溶解安定性及び印字後の画像品位を保ち、信頼性を確保するため、様々なインク組成について鋭意検討を行った結果、色材及びこれを溶解する液媒体を含むインクにおいて、カウンターイオンとして少なくとも一つのアンモニウムイオンを有する染料と有機アミンとを併有したインクが、染料の有する印字物の耐水性を損なうこと無

く、インクの溶解安定性に優れ、ノズル先端（オリフィス）での目づまりを起こさず、更に印字後の画像品位が良好であることを見だし、本発明に至ったのである。

【0023】この理由としては、ノズル先端もしくは長期保存でアンモニアが揮発し、染料が遊離酸となると染料溶解度が低下してしまうが、有機アミンを含有することで、染料が遊離酸となることはなく、染料溶解度が上がり、不溶化を防ぐためであると思われる。

【0024】更に界面活性剤を含むことによって、その可溶化効果の為に、分子の会合を防ぐのでインクが溶解安定化し、ノズル先端での目づまりや固着を防ぐといった相乗効果が表れることを見出した。

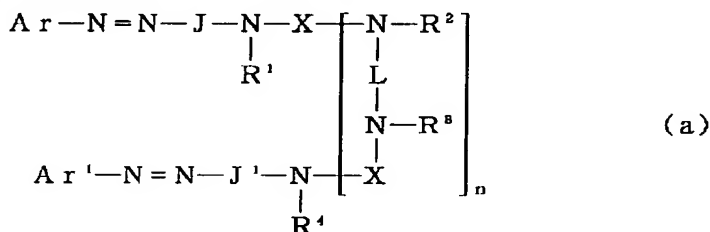
【0025】更に含窒素化合物を含むことにより一層溶解性が上がるといった相乗効果が表れることも見出した。

【0026】また、水酸化物、アルカリ金属塩のうちの少なくとも一つの化合物を含有するインクが、染料の持つ耐水性を損なうことなく、インクの溶解安定性に優れ、すなわちノズル先端での目づまりを起こさず、記録後の画像品位が良好であることを見出した。

【0027】

【発明の好ましい態様】次に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

【0028】本発明で使用する有機アミンとしては、\*



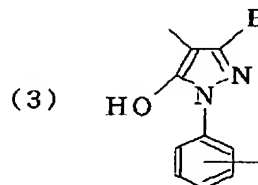
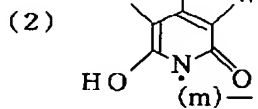
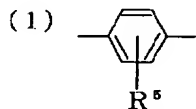
（式中、Ar、Ar'は独立にアリール基又は置換アリール基を表し、Ar、Ar'の少なくとも一つは-COOH及び-COSHから選ばれる置換基を少なくとも一つ有する。J、J'はそれぞれ独立に下式（1）～

※（3）で表される基を表す。

【0033】

【外16】

※



式中、R<sup>6</sup>は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシハロゲン、シアノ基、ウレイド、NHCO R<sup>6</sup>から選択される基であり、R<sup>6</sup>は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、置換アラルキル基を表す。Tはアルキル基を表し、Wは水素原子、シアノ基、-CONR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>、ピリジニウム、-COOHから選択される基であり、mはC<sub>2</sub>～C<sub>8</sub>のアルキレン鎖を表し、Bは水素原子、アル

キル基又は-COOHを表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基を表し、Lは2価の有機結合基を表す。Xは独立にカルボニル基又は下式（4）～（6）の基を表す。

【0034】

【外17】

\* 1級～3級の有機アミンであり、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチルモノエタノールアミン、ノルマルブチルモノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、ノルマルブチルジエタノールアミン、ジノルマルブチルエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10 【0029】前記有機アミンの含有量は、特に制限はないが、インク全重量の0.01～10%の範囲が好ましい。より好ましくは、0.1～5.0%の範囲である。

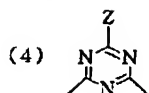
【0030】本発明で使用する染料は、カウンターイオンとして少なくとも一つのアンモニウムイオンを有する染料であり、好ましくは、下記構造式（a）～（d）で示される化合物の-COOHもしくは-COSHのうちの少なくとも1つがアンモニウムで造塩されているものが用いられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

20 【0031】下記化合物をアンモニウムで造塩するには従来公知の方法で行われる。

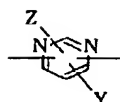
【0032】

【外15】

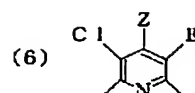
15



(5)



16



式中、Zは $OR^7$ 、 $SR^7$ 、 $NR^8R^9$ を表し、Yは水素原子、塩素原子あるいはシアノ基を表し、Eは塩素原子あるいはシアノ基を表す。 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ は独立に水素原子、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、置換アラルキル基、または $R^8$ 、 $R^9$ が結合された窒素原子と一緒に5員環又は6員環を形成する。(a)が $SO_3H$ 基を持たない場合は少なくとも2つの $-COOH$ 、 $-COSH$ から選ばれた基を有し、(a)が $SO_3H$ 基を持つ場合は $-COOH$ 、 $-COSH$ から選ばれ \*

\*た基が少なくとも $SO_3H$ 基の数と同数有する)

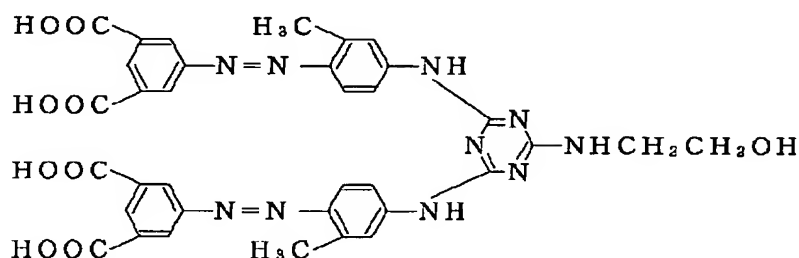
一般式(a)で表される化合物の中で好ましい化合物は、置換基としてAr、Ar<sup>1</sup>が少なくとも1つの $-COOH$ を有するアリール基又は置換アリール基、J、J<sup>1</sup>が前記式(1)、(2)で表される基、Xが前記式(4)、(5)で表される基を有する化合物である。

【0035】一般式(a)で表される化合物の一層好ましい化合物の具体例を以下に示す。

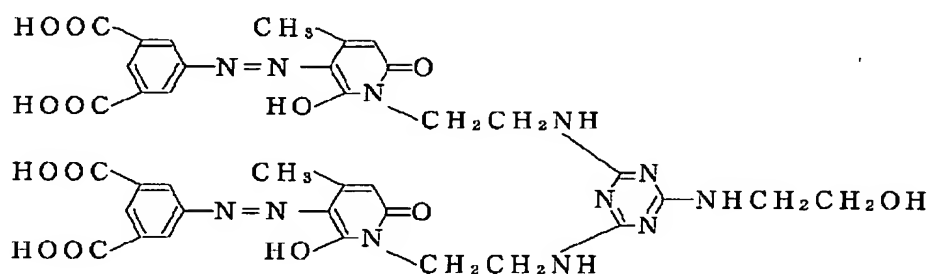
【0036】

【外18】

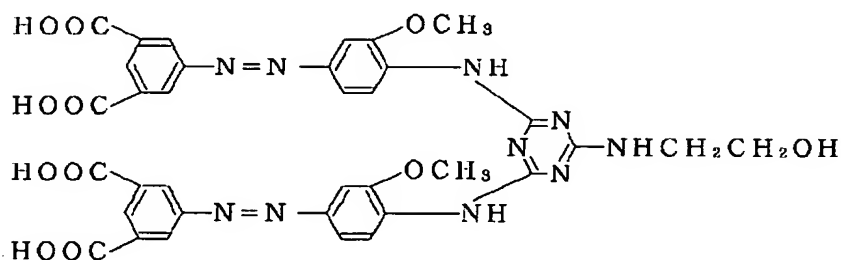
#### 例示化合物1



#### 例示化合物2



#### 例示化合物3



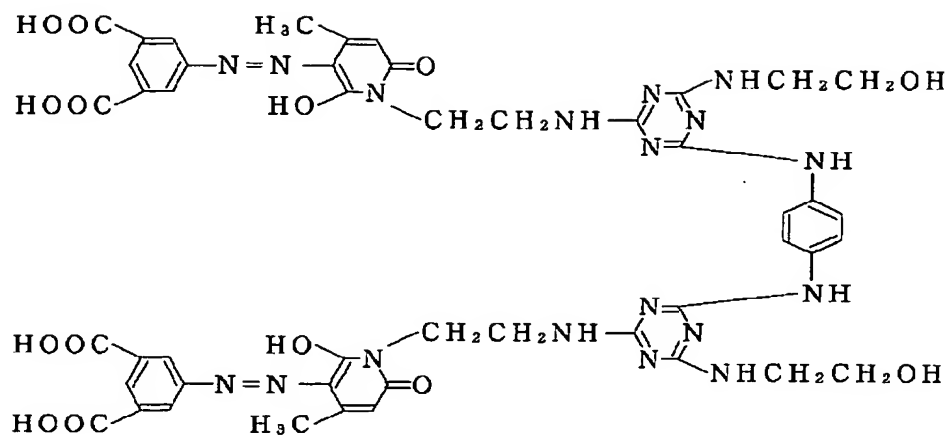
【0037】

【外19】

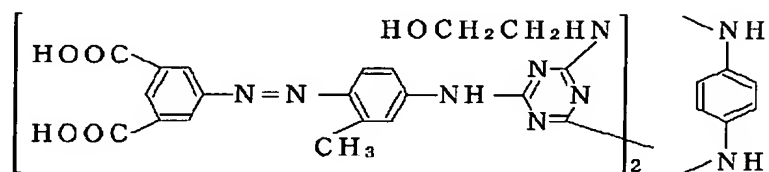
17

18

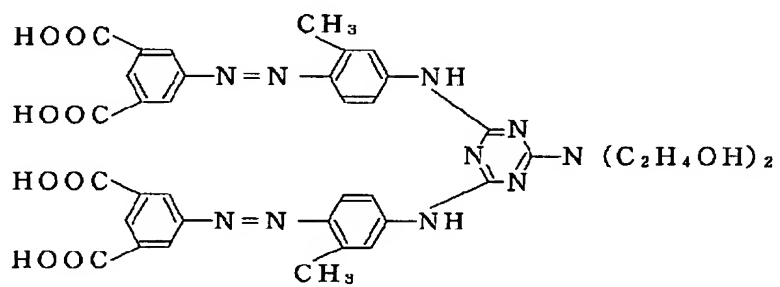
例示化合物 4



例示化合物 5



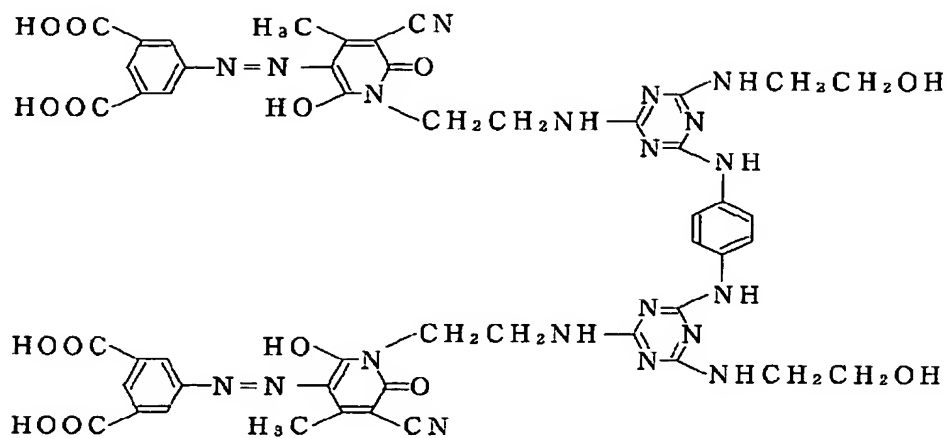
例示化合物 6



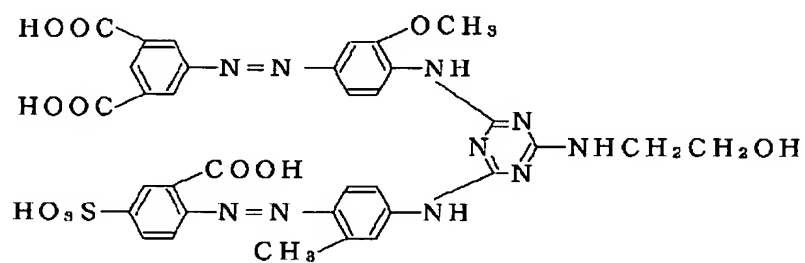
【0038】

【外20】

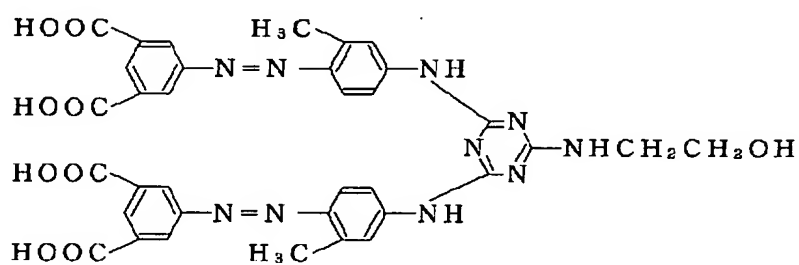
例示化合物7



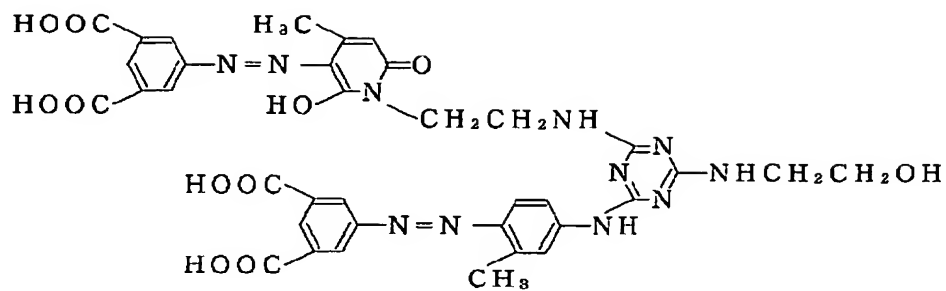
例示化合物8



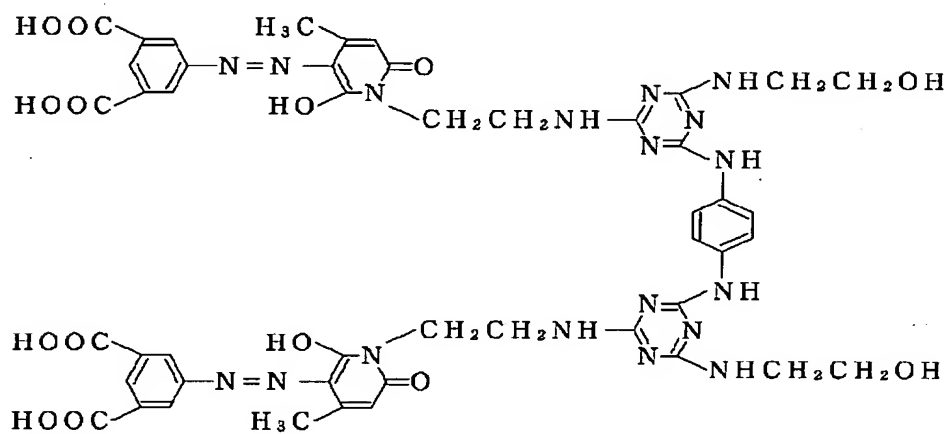
例示化合物9



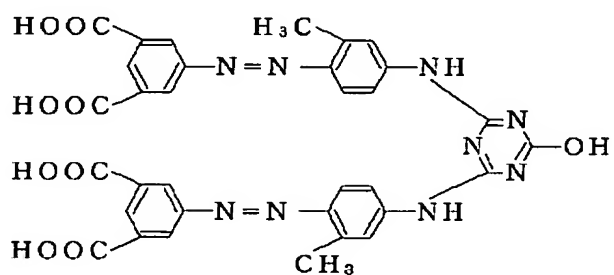
例示化合物 10



例示化合物 11



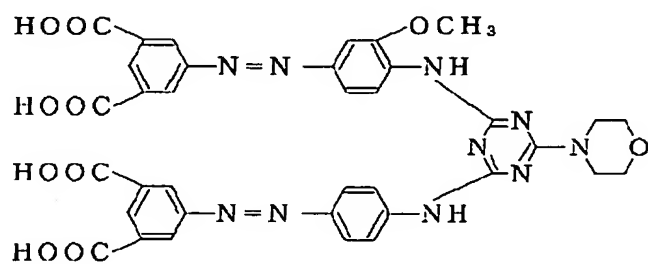
例示化合物 12



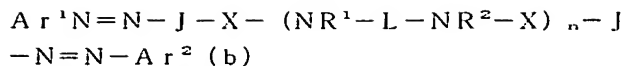
【0040】

\* 40 \* 【外 2 2】

例示化合物 13



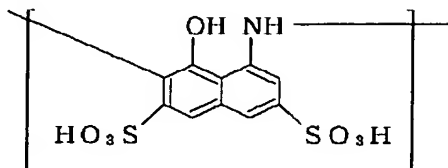
23



(式中 J は以下の基を表し、

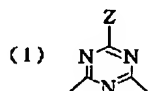
【0041】

【外23】

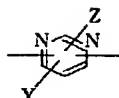


10

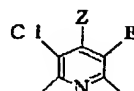
\*



(2)



(3)



式中 Z は  $\text{NR}^3\text{R}^4$ 、 $\text{SR}^5$ 、 $\text{OR}^5$  を表し、Y は水素原子、塩素原子、Z、 $\text{SR}^5$ 、 $\text{OR}^5$  を表し、E は塩素原子あるいはシアノ基を表す。 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  は独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、アラールキル基、置換アラールキル基又は  $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  が結合された窒素原子と一緒に 5 員環又は 6 員環を形成する。

(b) は  $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COSH}$  から選ばれた基が少なくとも  $\text{SO}_3\text{H}$  基の数と同数有する)。

20

\*  $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$  は独立にアリール基又は置換アリール基を表し、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$  の少なくとも一つは  $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COSH}$  から選ばれた置換基を少なくとも一つ有する。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  は独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基又は置換アルケニル基を表し、L は 2 価の有機結合基を表し、n は 0 又は 1 であり、X はカルボニル基又は下式 (1) ~ (3) に基を表す。

【0042】

【外24】

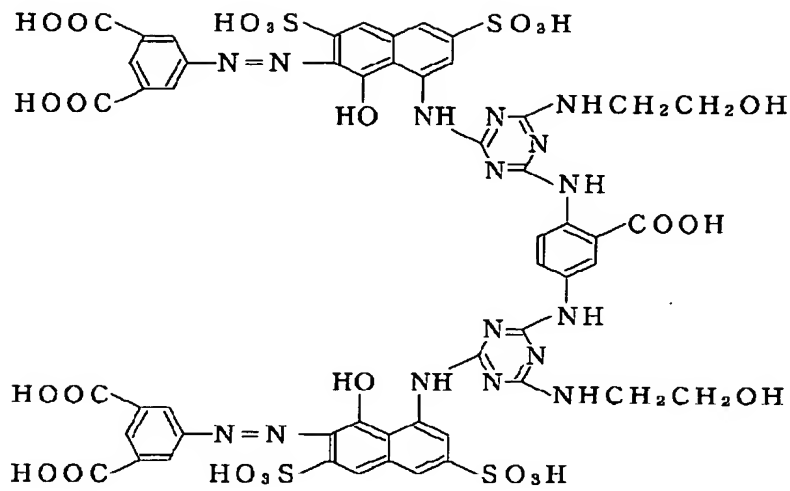
【0043】一般式 (b) で表される化合物の中で好ましい化合物は、置換基として  $\text{Ar}$ 、 $\text{Ar}^1$  が少なくとも 1 つの  $-\text{COOH}$  を有するアリール基又は置換アリール基、X がカルボニル基又は前記式 (1)、(2) で表される基を有する化合物である。

【0044】一般式 (b) で表される化合物の一層好ましい化合物の具体例を以下に示す。

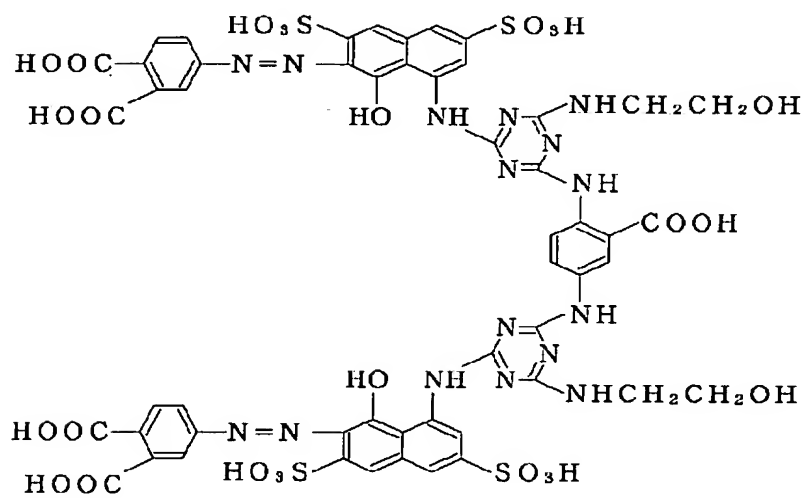
【0045】

【外25】

例示化合物 14



例示化合物 15

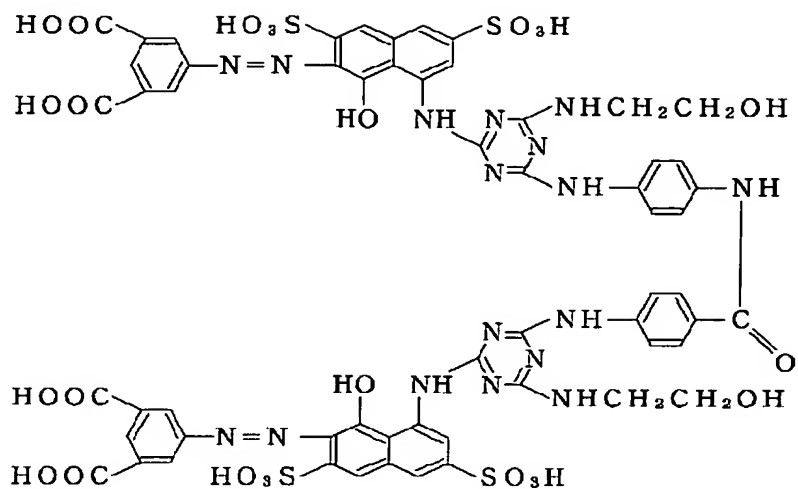


【0046】

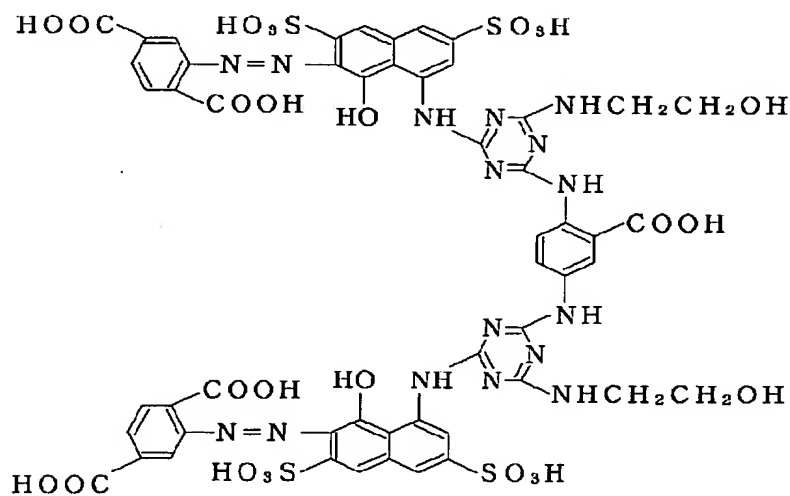
【外26】



例示化合物 16



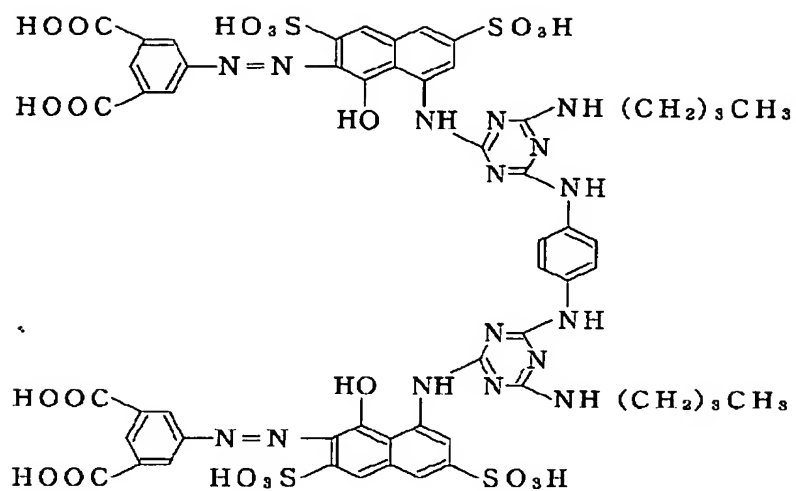
例示化合物 17



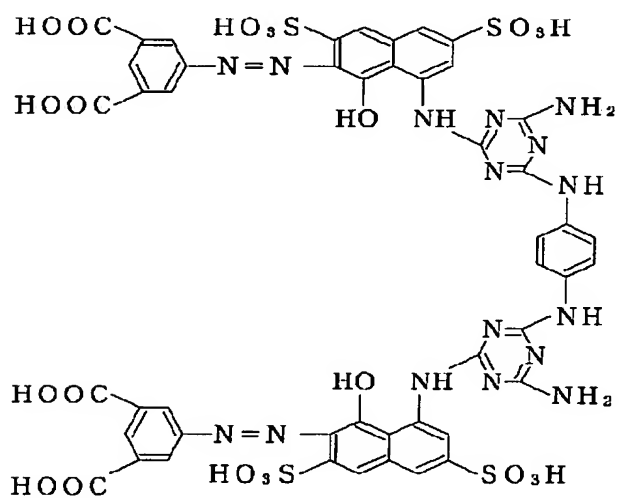
【0047】

【外27】

例示化合物 18



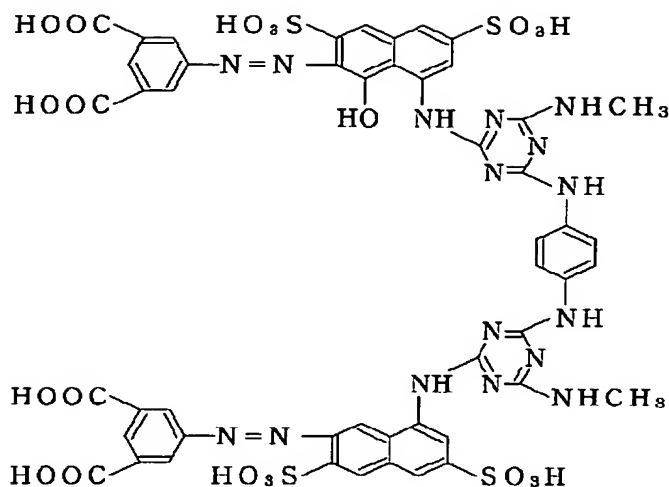
例示化合物 19



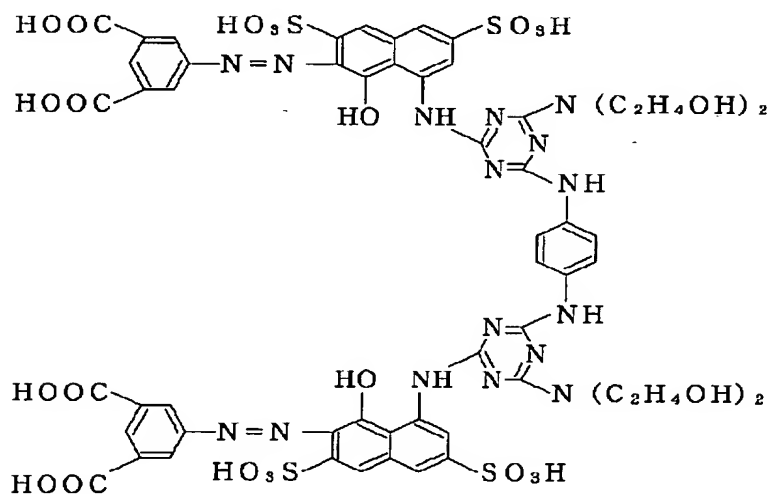
【0048】

【外28】

## 例示化合物 20



## 例示化合物 21



$Pc(SO_3H)_t(SO_2-NR^1-L-NR^2-X-NR^3-G)_q$  (c)

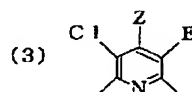
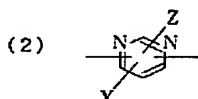
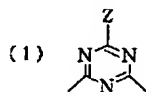
(式中Pcは金属を含有するフタロシアニン核を表し、  
R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル  
基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル

\*基、アラルキル基又は置換アラルキル基を表し、Lは2  
価の有機結合基を表し、Xはカルボニル基又は下式

(1) ~ (3) の基を表す。

【0049】

\*40 【外29】



式中ZはNR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>、SR<sup>6</sup>、OR<sup>6</sup>を表し、Yは水素原  
子、塩素原子、Z、SR<sup>7</sup>、OR<sup>7</sup>を表し、Eは塩素原子  
あるいはシアノ基を表す。R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>はそれぞ  
れ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリ  
ール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラル  
キル基、又はR<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>が結合された窒素原子と一緒に5

員環又は6員環を形成する。Gは-COSH及び-CO  
OHから選択された1個又は2個の基によって置換され  
た無色の有機基を表し、(t+q)は3~4である。

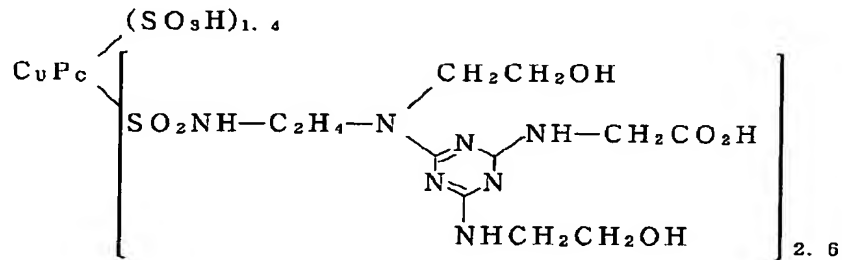
(c)は少なくとも一つのSO<sub>3</sub>H基と同数のCOSH  
及びCOOHから選択された基を有する)。

【0050】一般式(c)で表される化合物の中で好ま

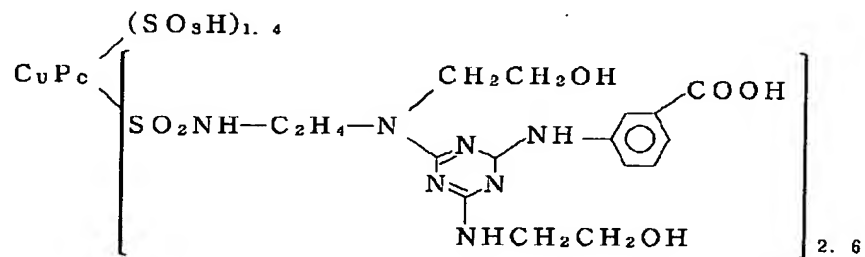
しい化合物は、置換基としてXがカルボニル基又は前記式(1)、(2)で表される基、Gが-COOHが少なくとも1つ置換された有機酸基を有する化合物である。

【0051】一般式(c)で表される化合物の中で一層\*

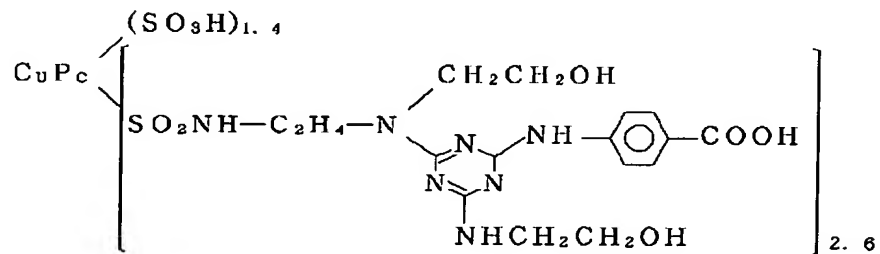
例示化合物22



例示化合物23



例示化合物24



【0053】

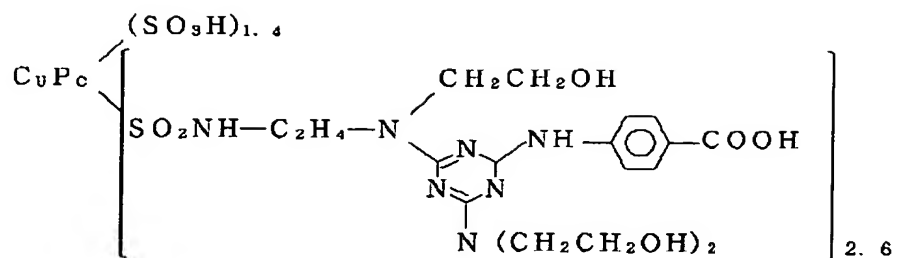
【外31】

\*好ましい化合物の具体例を以下に示す。

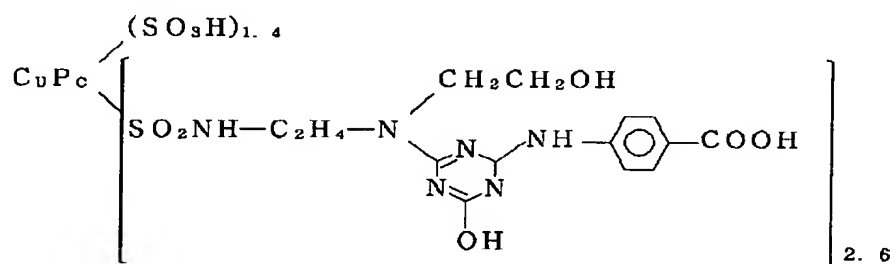
【0052】

【外30】

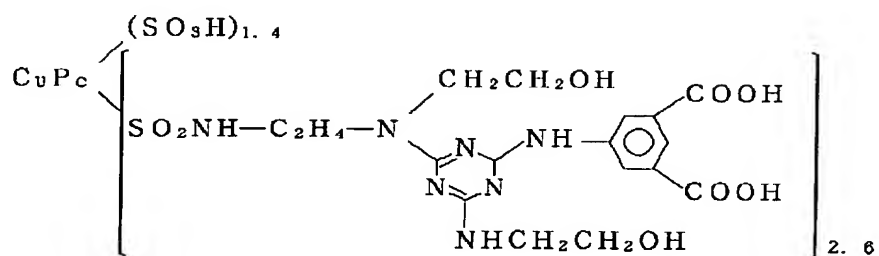
例示化合物 25



例示化合物 26



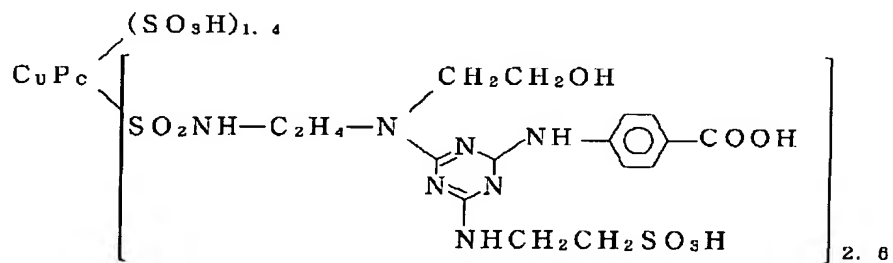
例示化合物 27



【0054】

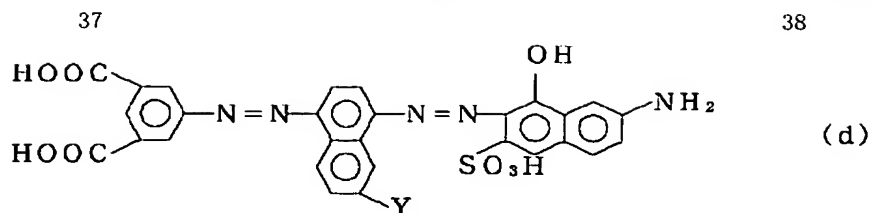
\* \* 【外 32】

例示化合物 28



【0055】

【外 33】

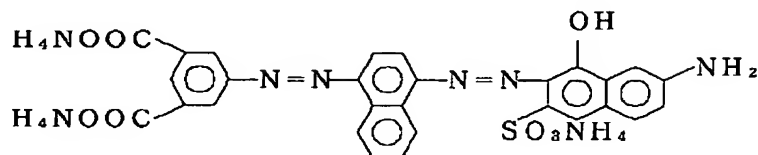


(式中、Yは水素原子あるいはSO<sub>3</sub>Hを表す)  
一般式(d)で表される化合物を以下に示す。

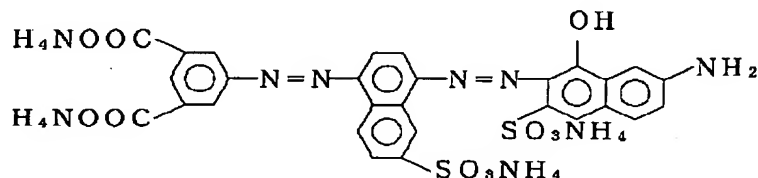
\*【0056】

\*【外34】

例示化合物29



例示化合物30



【0057】上記一般式で表される染料のうち、構造式(d)の染料については、印字物としての理想的な黒色を得るためには他の黄色染料あるいは青色染料と併用することが好ましい。

【0058】好ましい黄色染料としては、前記構造式(a)で示される化合物、C. I. アシッドイエロー17:1、C. I. アシッドイエロー23、C. I. アシッドイエロー49、C. I. アシッドイエロー65、C. I. アシッドイエロー104、C. I. アシッドイエロー183、C. I. アシッドイエロー155、C. I. アシッドイエロー194、C. I. ダイレクトイエロー86、C. I. ダイレクトイエロー106、C. I. ダイレクトイエロー142、C. I. ダイレクトイエロー194が挙げられ、好ましい青色染料としては、前記構造式(c)で示される化合物、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー13、C. I. アシッドブルー68、C. I. アシッドブルー69、C. I. アシッドブルー138、C. I. アシッドブルー185、C. I. アシッドブルー249、C. I. アシッドブルー258、C. I. ダイレクトブルー83、C. I. ダイレクトブルー86、C. I. ダイレクトブルー87、C. I. ダイレクトブルー95、C. I. ダイレクトブルー143、C. I. ダイレクトブルー166、C. I. ダイレクトブルー176、C. I. ダイレクトブルー199が挙げられる。

【0059】構造式(d)の染料と黄色染料あるいは青色染料との混合比は、原色に近い理想的な黒色を得ると

いう観点から重量比で40:1~4:1が好ましく、その比が20:1~4:1であれば一層好ましい。

【0060】前記染料の含有量は、特に制限はないが、インク全重量の0.2~10%の範囲が好ましい。より好ましくは0.5~8.0%の範囲が望ましい。

【0061】本発明で使用する色材を溶解する液媒体は、水と水溶性有機溶剤との混合物であることが望ましい。具体的水溶性有機溶剤の例としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類、グリセリン、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、エタノール、イソプロピルアルコール等の1価アルコール類、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルホラン、ジメチルサルフォキサイド、2-ピロリドン、ε-カプロラクタム等の環状アミド化合物及びスクシンイミド等のイミド化合物等が挙げられる。しかし、本発明ではこれらの化合物に限定されるものではない。

【0062】前記水溶性有機溶剤の含有量は、一般にはインクの全重量に対して10～40%が好ましく、より好ましくは10～30%の範囲である。

【0063】本発明で使用される界面活性剤としては、脂肪酸塩類、高級アルコール酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、高級アルコールリン酸エステル塩等のアニオン界面活性剤、脂肪族アミン塩類、第4級アンモニウム塩類等のカチオン界面活性剤、高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、脂肪族エチレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、多価アルコールの脂肪酸エステル、アルカノールアミンの脂肪酸アミド類の非イオン性界面活性剤、アミノ酸型、ペタイン型両性界面活性剤等が用いられる。特に制限はないが、より好ましくは高級アルコールのエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキサイド付加物、エチレンオキサイド-ポリプロピレンオキサイド共重合体、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物等の非イオン性界面活性剤を用いる。さらに、前記エチレンオキサイド付加物の付加モル数は4～20の範囲が特に好ましい。

【0064】界面活性剤の添加量に付き特に制限はないが、インク全重量の0.01～10%の範囲が好ましい。0.01%未満では、界面活性剤の種類にもよるが、一般に所望の浸透性が少なく、10%を越える場合には、インクの初期粘度が大きくなるので好ましくないものである。さらに好ましくは0.1～5.0%の範囲が好ましい。

【0065】本発明で使用される含窒素化合物としては、尿素、チオ尿素、エチレン尿素、アルキル尿素、アルキルチオ尿素、ジアルキル尿素、ジアルキルチオ尿素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。特に好ましくは尿素が用いられる。

【0066】前記含窒素化合物の含有量は、特に制限はないがインク全重量の0.01～20%の範囲が好ましい。より好ましくは0.1～15%の範囲である。

【0067】本発明で使用される水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0068】前記水酸化物の含有量は、特に制限はないがインク全重量の0.01～10%の範囲が好ましい。より好ましくは0.1～5.0%の範囲である。

【0069】本発明で使用されるアルカリ金属塩としては、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸ベリリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、硝

酸リチウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸ベリリウム、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム、リン酸リチウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸ベリリウム、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ベリリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、シュウ酸リチウム、シュウ酸ナトリウム、シュウ酸カリウム、シュウ酸ベリリウム、シュウ酸マグネシウム、シュウ酸カルシウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0070】前記アルカリ金属塩の含有量は、特に制限はないが、インク全重量の0.01～10%の範囲が好ましい。より好ましくは0.1～5.0%の範囲である。

【0071】本発明で使用される硫酸塩としては、硫酸ナトリウム、硫酸リチウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、硫酸ガリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸ベリリウム、硫酸マグネシウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0072】前記硫酸塩の含有量は、特に制限はないが、インク全重量の0.01～10%の範囲が好ましい。より好ましくは0.1～5.0%の範囲である。

【0073】本発明において好ましい添加剤の組み合わせとしては、有機アミン、尿素誘導体及び界面活性剤であるが、インクの溶解安定性をより向上させるためには、更にアルカリ金属塩もしくは水酸化物の少なくとも1つを併用することが好ましい。

【0074】これは染料のアンモニウム塩がインク保存中にアンモニアとして揮発した場合でも、金属イオンが存在するため遊離酸とはならず溶解安定性を保つものと推測される。又有機アミン、尿素誘導体とを併用することにより、その作用が高く、インクの信頼性が飛躍的に向上する。

【0075】又アルカリ金属塩と水酸化物に加えて硫酸塩を併用した場合、印字物の耐水性も向上するので好ましい。

【0076】この他、本発明のインクには上記成分の他に必要に応じて、pH調整剤、粘度調整剤、防腐剤、酸化防止剤、蒸発促進剤、防錆剤、防カビ剤、キレート化剤等の添加剤を配合してもかまわない。

【0077】本発明のインクは、記録ヘッドのインクに記録信号を与え、発生した熱エネルギーにより液滴を吐出するインクジェット方式が好適に用いられる。その装置の主要部である記録ヘッドの構成例を図1、図2、図3に示す。

【0078】ヘッド13はインクを通す溝14を有するガラス、セラミックスまたはプラスチック板等と、感熱記録に用いられる発熱ヘッド15（図ではヘッドが示されているが、これに限定されるものではない）とを接着して得られる。発熱ヘッド15は酸化シリコン等で形成

される保護膜 16、アルミニウム電極 17-1、17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層 18、蓄熱層 19、アルミナ等の放熱性の良い基板 20 によりなっている。

【0079】インク 21 は吐出オリフィス（微細孔）22 まできており、圧力 P によりメニスカス 23 を形成している。

【0080】ここで、電極 17-1、17-2 に電気信号が加わると、発熱ヘッド 15 の n で示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク 21 に気泡が発生し、その圧力でメニスカス 23 が突出し、インク 21 が吐出し、オリフィス 22 より記録液滴 24 となり、被記録材 25 に向かって飛翔する。図 3 には図 1 に示したヘッドを多数並べた記録ヘッドの概略図を示す。該記録ヘッドはマルチ溝 26 を有するガラス板 27 を、図 1 において説明したものと同様の発熱ヘッド 28 を密着して製作されている。なお、図 1 は、インク流路に沿ったヘッド 13 の断面図であり、図 2 は図 1 の A-B 線での切断面である。

【0081】図 4 に、該ヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す。

【0082】図 4 において、61 はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード 61 は記録ヘッドによる記録領域に隣接した位置に配置され、又、本例の場合、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。62 はキャップであり、ブレード 61 に隣接するホームポジションに配置され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方向に移動して吐出口面と接し、キャッピングを行う構成を備える。さらに、63 はブレード 61 に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード 61 と同様、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。前記ブレード 61、キャップ 62、吸収体 63 によって吐出回復部 64 が構成され、ブレード 61 及び吸収体 63 によってインク吐出口面の水分、塵等の除去が行われる。

【0083】65 は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66 は記録ヘッド 65 を搭載して記録ヘッド 65 の移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ 66 はガイド軸 67 と揺動可能に係合し、キャリッジ 66 の一部はモータ 68 によって駆動されるベルト 69 と接続（図示せず）している。これによりキャリッジ 66 はガイド軸 67 に沿った移動が可能となり、記録ヘッド 65 による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【0084】51 は被記録材を挿入するための給紙部、52 はモータ（図示せず）により駆動される紙送りローラである。これらの構成によって記録ヘッドの吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行する

につれて、排紙ローラ 53 を配した排紙部へ排紙される。

【0085】前記構成において記録ヘッド 65 が記録終了等でホームポジションに戻る際、ヘッド回復部 64 のキャップ 62 は記録ヘッド 65 の移動経路から退避しているが、ブレード 61 は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド 65 の吐出口面がワイピングされる。なお、キャップ 62 が記録ヘッド 65 の吐出口面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ 62 は記録ヘッドの移動経路中に突出するように移動する。

【0086】記録ヘッド 65 がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ 62 及びブレード 61 は前記したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド 65 の吐出口面はワイピングされる。

【0087】前記の記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録のために記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って前記ワイピングが行われる。

【0088】図 5 は、ヘッドにインク供給部材、例えば、チューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジの一例を示す図である。ここで 40 は供給用インクを収容したインク収容部、例えば、インク袋であり、その先端にはゴム製の栓 42 が設けられている。この栓 42 に針（図示せず）を挿入することにより、インク袋 40 中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。44 は廃インクを受容する吸収体である。インク収容部としては、インクとの接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているものが本発明にとって好ましい。本発明で使用されるインクジェット記録装置としては、前記の如きヘッドとインクカートリッジが別体となったものに限らず、図 6 に示す如きそれらが一体となったもの、あるいは図 7 に示す如きヘッドとインク収容部が接合されて一体となったものにも好適に用いられる。

【0089】図 6 において、70 は記録ユニットであって、この中にインクを吸収したインク収容部、例えばインク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部 71 からインク滴として吐出される構成になっている。インク吸収体の材料としては、例えばポリウレタンを用いることができる。72 は記録ユニット内部を大気に連通させるための大気連通口である。この記録ユニット 70 は、図 4 で示す記録ヘッドに変えて用いられるものであって、キャリッジ 66 に対して脱着自在になっている。

【0090】図 7 において、100 は記録ヘッドエレメントであり、インク吐出部 102 及びインク供給タンク部 104、吐出エネルギー発生素子を駆動するための信号を伝達する配線を設けた配線基板 105 及びこれらを



支持するベースプレート106等からなる。インク吐出部102は、記録媒体との対向面に形成した吐出口102Aとその内方に延在する液路と、各液路に配設した電気熱変換体等の吐出エネルギー発生素子と、各液路に連通した共通液室とを有している。インク供給タンク部104はインクタンク110側からインクの供給を受け、吐出部102内の共通液室にインクを導くサブタンクとして機能する。又ベースプレート106はこれをアルミニウム等で構成でき、電気熱変換体の駆動に伴うヘッドエレメントの発熱を抑制する放熱板としても機能する。112はインクタンク110内に配設され、インクを含浸させたインク吸収体であり、前述した材料からなる多孔質体又は繊維等を用いて形成できる。114はインクタンク110の蓋部材である。107はヘッドエレメント100に設けた突起部であり、インクタンク110との接続を容易にするためにテーパを設けてある。117はインクタンク110のエレメント収納部110Aの壁部117Aに設けた開口であり、突起107と係合し、該係合によってヘッドエレメント100とインクタンク110との結合が行われる。118はヘッドエレメント100を装着する際の作業を容易にすると共に装着状態を確実にしめるべくエレメント収容部110Aに設けた突当て部材であり、ベースプレート106の後端面と\*

#### 実施例1のインク組成

例示化合物1	3部
グリセリン	10部
チオジグリコール	5部
ジエタノールアミン	1部
水	81部

#### 実施例2のインク組成

例示化合物14	4部
グリセリン	7.5部
ポリエチレングリコール	7.5部
トリエタノールアミン	1部
水	80部

#### 実施例3のインク組成

例示化合物22	4部
グリセリン	5部
エチレングリコール	20部
ジエタノールアミン	2部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	2部
水	67部

#### 実施例4のインク組成

例示化合物2	3部
グリセリン	9.5部
エチレングリコール	8.5部
ジメチルエタノールアミン	1部
エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体 (商品名:ペポールAS-053X、東邦化学工業製)	5部
水	73部

\*係合する。119はヘッドエレメント100の位置決めの突起であり、120はインクタンク110からヘッドエレメント100内にインク供給を行うための供給口である。

【0091】なお、本発明に使用する記録装置において、上記ではインクに熱エネルギーを作用させてインク液滴を吐出するインクジェット記録装置を例に挙げたが、本発明は、そのほか圧電素子を使用するピエゾ方式などその他のインクジェット記録装置でも同様に利用できる。

#### 【0092】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。尚、以下の記載で、部及び%とあるものは特に断りのない限り重量基準である。

#### 【0093】実施例1～13

まず、下記の成分を混合溶解した後、さらにポアサイズが0.22 $\mu$ mのメンブレンフィルター(商品名:フロロポアフィルター、住友電工製)にて加圧濾過し、本発明の実施例のインクを調製した。尚、下記の例示化合物についてはすべてのカルボキシル基及びスルホン基をアンモニウムで造塩したものを使用した。

#### 【0094】

## 実施例 5 のインク組成

例示化合物 1 5	6 部
チオジグリコール	1 0 部
エチレングリコール	1 0 部
トリエタノールアミン	3 部
アセチレノール E H (川研ファインケミカル製)	3 部
尿素	1 0 部
水	5 8 部

## 実施例 6 のインク組成

例示化合物 2 3	2. 5 部
チオジグリコール	1 0. 5 部
エチレングリコール	1 0. 5 部
モノエタノールアミン	2 部
エチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体 (商品名: ペポール A S - O 5 3 X、東邦化学工業製)	2 部
尿素	5 部
水酸化ナトリウム	1 部
水	6 6. 5 部

## 実施例 7 のインク組成

例示化合物 3	2. 5 部
グリセリン	7. 5 部
エチレングリコール	7. 5 部
ジエチルエタノールアミン	3 部
アセチレノール E H (川研ファインケミカル製)	3 部
尿素	5 部
酢酸リチウム	2 部
水	6 9. 5 部

## 実施例 8 のインク組成

例示化合物 4	3 部
グリセリン	7 部
チオジグリコール	7 部
ジエタノールアミン	3 部
エチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体 (商品名: ペポール A S - O 5 3 X、東邦化学工業製)	1 部
尿素	7 部
水酸化リチウム	1 部
硫酸ナトリウム	1 部
水	7 0 部

## 実施例 9 のインク組成

例示化合物 1 6	3 部
グリセリン	7 部
チオジグリコール	7 部
ジエタノールアミン	3 部
アセチレノール E H (川研ファインケミカル製)	1 部
尿素	7 部
酢酸リチウム	2 部
硫酸アンモニウム	1 部
水	6 9 部

## 実施例 1 0 のインク組成

例示化合物 2 4	3 部
-----------	-----

47	48
グリセリン	7. 5部
チオジグリコール	7. 5部
トリエタノールアミン	1部
エチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体 (商品名:ペポールAS-053X、東邦化学工業製)	1部
尿素	8部
酢酸リチウム	0. 2部
硫酸ナトリウム	0. 5部
水	71. 3部
実施例11のインク組成	
例示化合物29	4部
C. I. ダイレクトイエロー86	1部
チオジグリコール	5部
グリセリン	8部
ジメチルエタノールアミン	2部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	1部
尿素	10部
水酸化リチウム	1部
硫酸アンモニウム	1部
水	67部
実施例12のインク組成	
例示化合物29	2部
C. I. ダイレクトイエロー86	1部
グリセリン	5部
エチレングリコール	7部
トリエタノールアミン	1部
エチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体 (商品名:ペポールAS-053X、東邦化学工業製)	1部
尿素	5部
水酸化リチウム	0. 5部
硫酸ナトリウム	0. 5部
水	77部
実施例13のインク組成	
例示化合物29	3部
C. I. ダイレクトイエロー86	0. 5部
C. I. ダイレクトブルー199	0. 5部
グリセリン	8部
チオジグリコール	5部
トリエタノールアミン	1部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	2部
尿素	10部
水酸化リチウム	1部
硫酸アンモニウム	2部
水	67部

## 【0095】比較例1~13

実施例1~13の組成において、各々から有機アミン、もしくは界面活性剤、もしくは含窒素化合物、もしくは水酸化物、もしくはアルカリ金属塩、もしくは硫酸塩を除き、その不足分を純水で補ったものを各々比較例1~13のインクとした。

## 【0096】比較例1のインク

実施例1のインクからジエタノールアミンを除いたもの  
比較例2のインク

実施例2のインクからトリエタノールアミンを除いたもの

50 比較例3のインク

実施例 3 のインクからジエタノールアミン及びアセチレノールEHを除いたもの

比較例 4 のインク

実施例 4 のインクからジメチルエタノールアミン及びエチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体を除いたもの

比較例 5 のインク

実施例 5 のインクからトリエタノールアミン、アセチレノールEH及び尿素を除いたもの

比較例 6 のインク

実施例 6 のインクからモノエタノールアミン、エチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体、尿素及び水酸化ナトリウムを除いたもの

比較例 7 のインク

実施例 7 のインクからジエチルエタノールアミン、アセチレノールEH、尿素及び酢酸リチウムを除いたもの

比較例 8 のインク

実施例 8 のインクからジエタノールアミン、エチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体、尿素、水酸化ナトリウム及び硫酸ナトリウムを除いたもの

比較例 9 のインク

実施例 9 のインクからジエタノールアミン、アセチレノールEH、尿素、酢酸リチウム及び硫酸アンモニウムを除いたもの

比較例 10 のインク

実施例 10 のインクからトリエタノールアミン、エチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体、尿素、酢酸リチウム及び硫酸ナトリウムを除いたもの

比較例 11 のインク

実施例 11 のインクからジメチルエタノールアミン、アセチレノールEH、尿素、水酸化リチウム及び硫酸アンモニウムを除いたもの

比較例 12 のインク

実施例 12 のインクからトリエタノールアミン、エチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体、尿素、水酸化リチウム及び硫酸ナトリウムを除いたもの

比較例 13 のインク

実施例 13 のインクからトリエタノールアミン、アセチレノールEH、尿素、水酸化リチウム及び硫酸アンモニウムを除いたもの

次に、上記で得られた実施例 1～13 と比較例 1～13 のインクを用い、インクジェット記録装置として発熱素

子をインクの吐出エネルギー源として利用したオンデマンド型インクジェットプリンターを使用して印字試験を行い、(1) 目づまり性、(2) 休止後の再吐出性(発一性)、(3) 耐水性の評価を下記の基準に従って各々行った。又、得られた結果を表 1 に示す。なお、評価に使用した普通紙は下記の 3 紙である。

【0097】SK: キヤノンNPドライSK (商品名: 酸性紙)

PB: ブローバーボンド紙 (商品名: 中性紙)

10 XX: ゼロックス4024 (商品名: 中性紙)

【0098】(評価方法及び評価基準)

(1) 目づまり性(固着回復性)の評価

35℃の恒温槽に1カ月間放置し、その後室温に24時間放置し、回復操作(ポンピングによる吸引操作)を行った後印字させ、下記基準にて評価した。

【0099】○: 回復操作5回以内に正常な印字状態に戻る

△: 回復操作6～10回で正常な印字状態に戻る

20 ×: 回復操作6～10回で不吐出または印字の乱れがある

(2) 休止後の再吐出性(発一性)の評価

15℃/10%の恒温恒湿槽に1時間放置し、その後あるノズルからインク滴を吐出させ、一分間そのノズルを使用せず、次にそのノズルからインク滴を吐出させた時の吐出安定性の程度を下記基準にて評価した。

【0100】○: 正常な印字を行える

△: 若干の印字の乱れは有るが、実際の使用上は問題のない印字を行える

×: 不吐出または印字の乱れがある

(3) 耐水性の評価

プリンターに所定のインクを充填して、前記普通紙3紙に英数文字及びベタ部を印字した後、プリントを停止し、1時間以上放置後、印字濃度をマクベスRD915 (商品名: マクベス社製) にて測定を行う。その後、印字物を水に満たした容器に5分間浸漬した後、放置、乾燥して再度印字濃度を測定し、印字物濃度の残存率を求め、耐水性の評価とした。

【0101】○: 印字物濃度の残存率が80%以上

△: 印字物濃度の残存率が66%～79%以下

40 ×: 印字物濃度の残存率が65%以下

【0102】

【表1】

表 1

	目詰り性 (固着性)	休止後のイン クの吐出性	耐 水 性		
			SK	PB	XX
実施例 1	○	△	○	○	○
実施例 2	△	△	○	○	○
実施例 3	○	△	○	○	○
実施例 4	○	△	○	○	○
実施例 5	○	○	○	○	○
実施例 6	○	○	○	○	○
実施例 7	○	○	○	○	○
実施例 8	○	○	○	○	○
実施例 9	○	○	○	○	○
実施例 10	○	○	○	○	○
実施例 11	○	○	○	○	○
実施例 12	○	○	○	○	○
実施例 13	○	○	○	○	○
比較例 1	×	×	○	○	○
比較例 2	×	×	○	○	○
比較例 3	×	×	○	○	○
比較例 4	×	×	○	○	○
比較例 5	×	×	○	○	○
比較例 6	×	×	○	○	○
比較例 7	×	×	○	○	○
比較例 8	×	×	○	○	○
比較例 9	×	×	○	○	○
比較例 10	×	×	○	○	○
比較例 11	×	×	○	○	○
比較例 12	×	×	○	○	○
比較例 13	×	×	○	○	○

## 【0103】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のインク、インクジェット記録方法、インクジェット記録装置を用いることにより、種々の普通紙に対して耐水性が良好であり、画像品位に悪影響を与えることなく、インクが目詰まりを低減し、休止後の再吐出性に優れ、保存安定性等の信頼性を確保することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】インクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図である。

【図 2】インクジェット記録装置のヘッド部の横断面図である。

【図 3】図 1 に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図である。

【図 4】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

【図 5】インクカートリッジの縦断面図である。

【図 6】記録ユニットの斜視図である。

【図 7】別の記録ユニットの斜視図である。

## 【符号の説明】

13 ヘッド

14 溝

15 発熱ヘッド

16 保護膜

17 アルミニウム電極

18 発熱抵抗体層

19 蓄熱層

20 基板

21 インク

22 オリフィス

23 メニスカス

24 記録液滴

25 被記録剤

26 マルチ溝

27 ガラス板

28 発熱ヘッド

40 インク袋

42 栓

44 インク吸収体

45 インクカートリッジ

61 ワイピング部材

62 キャップ

63 インク吸収体

64 吐出回復部

65 記録ヘッド

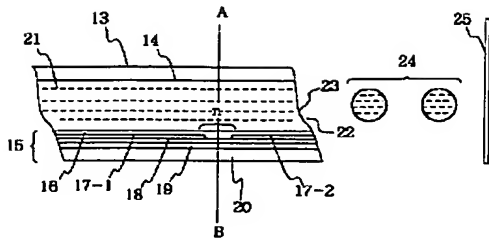
66 キャリッジ

70 記録ユニット

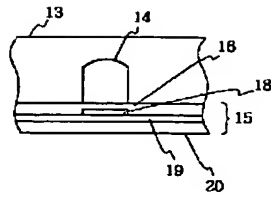
50 71 ヘッド部

## 7 2 大気連通孔

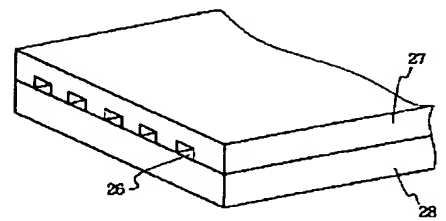
【図 1】



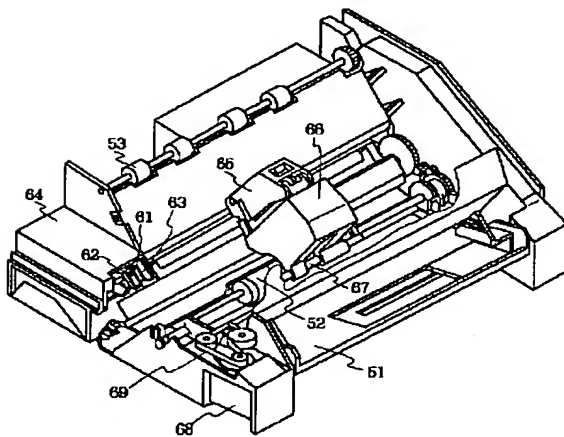
【図 2】



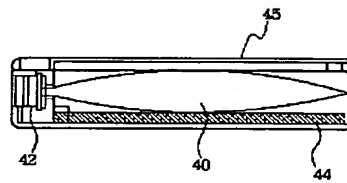
【図 3】



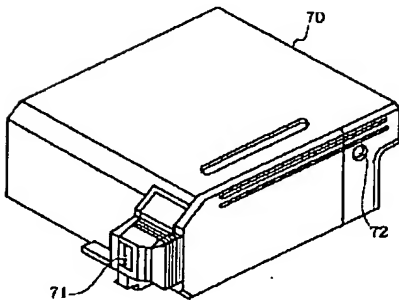
【図 4】



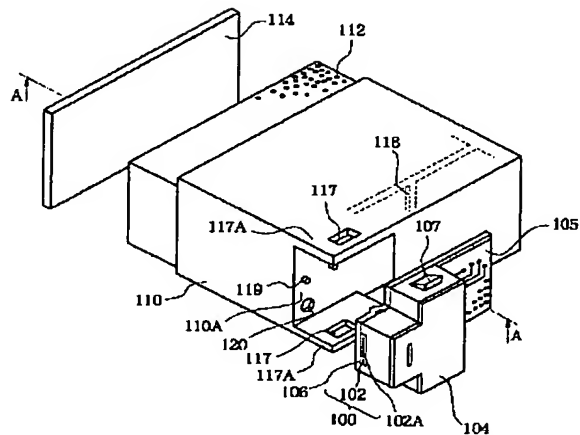
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 永嶋 聡  
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号キャノ  
ン株式会社内

(72)発明者 佐藤 真一  
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号キャノ  
ン株式会社内

(72) 発明者 齋藤 絵里子  
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キャノ  
ン株式会社内

(72) 発明者 服部 能史  
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キャノ  
ン株式会社内

(72) 発明者 村井 啓一  
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キャノ  
ン株式会社内

(72) 発明者 真船 久実子  
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キャノ  
ン株式会社内

(72) 発明者 山本 高夫  
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キャノ  
ン株式会社内

(72) 発明者 真田 幹雄  
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キャノ  
ン株式会社内

(72) 発明者 葛城 隆司  
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キャノ  
ン株式会社内

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 13 年 2 月 20 日 (2001. 2. 20)

【公開番号】特開平 7-150086

【公開日】平成 7 年 6 月 13 日 (1995. 6. 13)

【年通号数】公開特許公報 7-1501

【出願番号】特願平 5-298201

【国際特許分類第 7 版】

C09D 11/00 PSZ

B41J 2/01

B41M 5/00

【F I】

C09D 11/00 PSZ

B41M 5/00 E

B41J 3/04 101 Y

【手続補正書】

【提出日】平成 12 年 2 月 23 日 (2000. 2. 23)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 インク、インクジェット記録方法、記録ユニット、インクカートリッジおよびインクジェット記録装置

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 色材及びこれを溶解する液媒体を含むインクであって、該インクはカウンターイオンとして少なくとも一つのアンモニウムイオンを有する染料、有機アミンおよび含窒素化合物とを含有することを特徴とするインク。

【請求項 2】 前記含窒素化合物が尿素又はその誘導体である請求項 1 に記載のインク。

【請求項 3】 前記含窒素化合物が、尿素、チオ尿素、エチレン尿素、アルキル尿素、アルキルチオ尿素、ジアルキル尿素およびジアルキルチオ尿素から選ばれる少なくとも一つである請求項 1 または 2 に記載のインク。

【請求項 4】 前記含窒素化合物の含有量がインク全重量の 0.01～20% の範囲にある請求項 1～3 の何れかに記載のインク。

【請求項 5】 前記含窒素化合物の含有量がインク全重量の 0.1～15% の範囲にある請求項 4 に記載のイン

ク。

【請求項 6】 更に界面活性剤を含有する請求項 1～5 の何れかに記載のインク。

【請求項 7】 前記界面活性剤がイオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、或いはこれら 2 種以上の混合物である請求項 6 に記載のインク。

【請求項 8】 前記界面活性剤が非イオン性界面活性剤である請求項 7 に記載のインク。

【請求項 9】 前記界面活性剤が高級アルコールのエチレンオキシサイド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキシサイド付加物、エチレンオキシサイド-プロピレンオキシサイド共重合体、アセチレングリコールのエチレンオキシサイド付加物から選ばれた少なくとも一種である請求項 6 に記載のインク。

【請求項 10】 前記界面活性剤の含有量がインク全重量の 0.01～10% の範囲にある請求項 6～9 の何れかに記載のインク。

【請求項 11】 更に水酸化物、アルカリ金属塩のうちの少なくとも一つの化合物を含有する請求項 1～10 の何れかに記載のインク。

【請求項 12】 前記水酸化物が水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム及び水酸化アンモニウムから選ばれる請求項 11 に記載のインク。

【請求項 13】 前記水酸化物の含有量がインク全重量の 0.01～5.0% の範囲にある請求項 11 または 12 に記載のインク。

【請求項 14】 前記アルカリ金属塩が酢酸ナトリウム、酢酸リチウム、酢酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸リチウム、硝酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸リチウム、リン酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム及び炭酸カリウムから選ばれる請求項 11 に記載のインク。



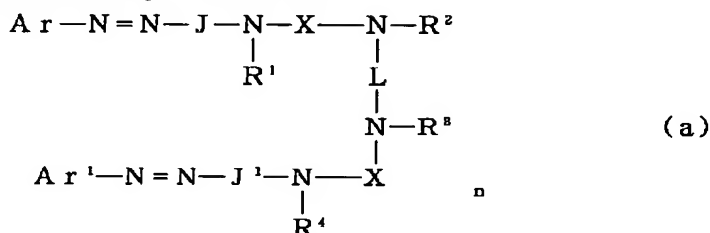
【請求項 15】 前記アルカリ金属塩の含有量がインク全重量の 0.01～5.0%の範囲にある請求項 11 または 14 に記載のインク。

【請求項 16】 更に硫酸塩を含有する請求項 1～15 の何れかに記載のインク。

【請求項 17】 前記硫酸塩が硫酸ナトリウム、硫酸リチウム、硫酸カリウム及び硫酸アンモニウムから選ばれる請求項 16 に記載のインク。

【請求項 18】 前記硫酸塩の含有量がインク全重量の 0.01～5.0%の範囲にある請求項 16 または 17 に記載のインク。

【請求項 19】 前記染料が少なくとも一つのカルボキ



(式中、Ar および Ar<sup>1</sup> は各々独立にアリール基又は置換アリール基を表し、Ar および Ar<sup>1</sup> の少なくとも一方は-COOH 及び-COSH から選ばれる置換基を少なくとも一つ有し、J および J<sup>1</sup> はそれぞれ独立に下

シル基を有する請求項 1～18 の何れかに記載のインク。

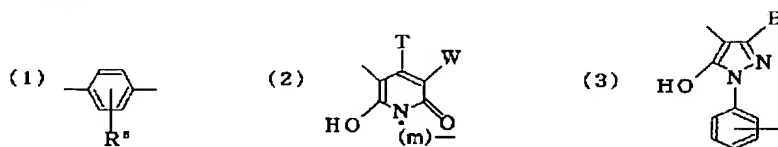
【請求項 20】 前記染料が 2 価の有機結合基を有する請求項 1～19 の何れかに記載のインク。

【請求項 21】 前記染料が下記構造式 (a)～(d) で示される化合物の少なくとも 1 つの-COOH もしくは-COSH をアンモニウムで造塩したもののうちの少なくとも 1 種である請求項 1～20 の何れかに記載のインク。

【外 1】

式 (1)～(3) で表されるいずれかの基である。

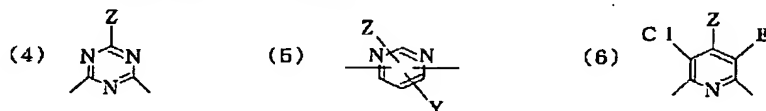
【外 2】



式中、R<sup>5</sup> は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシハロゲン、シアノ基、ウレイドおよび NHCO R<sup>6</sup> から選択される基であり、R<sup>6</sup> は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基または置換アラルキル基を表す。T はアルキル基を表し、W は水素原子、シアノ基、-CONR<sup>10</sup> R<sup>11</sup>、ピリジニウムおよび-COOH から選択される基であり、m は C<sub>2</sub>～C<sub>8</sub> のアルキレン鎖を表し、B は水素

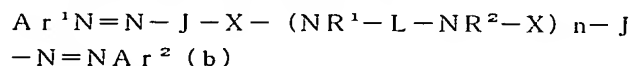
原子、アルキル基又は-COOH を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>10</sup> および R<sup>11</sup> はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基または置換アルキル基を表す。L は 2 価の有機結合基を表す。X は独立にカルボニル基又は下式 (4)～(6) で表されるいずれかの基である。

【外 3】



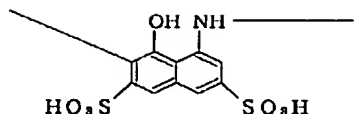
式中、Z は OR<sup>7</sup>、SR<sup>7</sup> または NR<sup>8</sup>R<sup>9</sup> を表し、Y は水素原子、塩素原子あるいはシアノ基を表し、E は塩素原子あるいはシアノ基を表す。R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup> および R<sup>9</sup> は各々独立に水素原子、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、置換アラルキル基、または R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup> が結合された窒素原子と一緒に 5 員環又は 6 員環を形成するに必要な原子群を表す。(a) が SO<sub>3</sub>H 基を持たない場合は少なくとも 2 つの-COOH および-COSH から選ばれた基を有し、(a) が SO<sub>3</sub>H 基を持つ場

合は-COOH および-COSH から選ばれた基を少なくとも SO<sub>3</sub>H 基の数と同数有する)

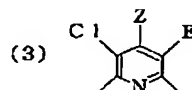
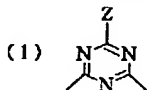


(式中 J は以下の基を表し、

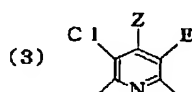
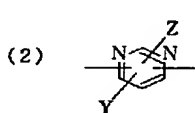
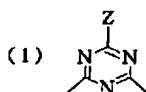
【外 4】



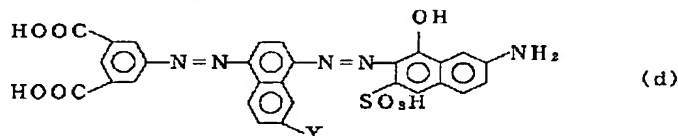
$\text{Ar}^1$ および $\text{Ar}^2$ は独立にアリール基又は置換アリール基を表し、 $\text{Ar}^1$ および $\text{Ar}^2$ の少なくとも一つは $-\text{COOH}$ および $-\text{COSH}$ から選ばれた置換基を少なくとも



式中Zは $\text{NR}^3\text{R}^4$ 、 $\text{SR}^6$ または $\text{OR}^6$ を表し、Yは水素原子、塩素原子、Z、 $\text{SR}^6$ または $\text{OR}^6$ を表し、Eは塩素原子あるいはシアノ基を表す。 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ および $\text{R}^6$ は各々独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、置換アラルキル基又は $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ が結合された窒素原子と一緒に5員環又は6員環を形成するに必要な原子群を表す。(b)は $-\text{COOH}$ および $-\text{COSH}$ から選ばれた基を少なくとも $\text{SO}_3\text{H}$ 基の数と同数有する)



式中Zは $\text{NR}^4\text{R}^5$ 、 $\text{SR}^6$ または $\text{OR}^6$ を表し、Yは水素原子、塩素原子、Z、 $\text{SR}^7$ または $\text{OR}^7$ を表し、Eは塩素原子あるいはシアノ基を表す。 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ および $\text{R}^7$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基、又は $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^6$ が結合された窒素原子と一緒に5員環又は6員環を形成するに必要な原子群



(式中Yは水素原子あるいは $\text{SO}_3\text{H}$ を表す)

【請求項22】 前記構造式(d)で示される染料のうちの少なくとも一つと、黄色染料と青色染料の中から選ばれる少なくとも一つの染料を併有する請求項21に記載のインク。

【請求項23】 前記黄色染料が、前記構造式(a)で示される化合物、C. I. アシッドイエロー17:1、C. I. アシッドイエロー23、C. I. アシッドイエロー49、C. I. アシッドイエロー65、C. I. アシッドイエロー104、C. I. アシッドイエロー183、C. I. アシッドイエロー155、C. I. アシッドイエロー194、C. I. ダイレクトイエロー86、C. I. ダイレクトイエロー106、C. I. ダイレク

一つ有する。 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は各々独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基又は置換アルケニル基を表す。Lは2価の有機結合基を表し、nは0又は1であり、Xはカルボニル基又は下式(1)~(3)で表されるいずれかの基である。

【外5】

$\text{Pc}(\text{SO}_3\text{H})_t(\text{SO}_2-\text{NR}^1-\text{L}-\text{NR}^2-\text{X}-\text{NR}^3-\text{G})_q$  (c)

(式中Pcは金属を含有するフタロシアニン核を表し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラルキル基又は置換アラルキル基を表す。Lは2価の有機結合基を表し、Xはカルボニル基又は下式(1)~(3)で表されるいずれかの基である。

【外6】

を表す。Gは $-\text{COSH}$ 及び $-\text{COOH}$ から選択された1個又は2個の基によって置換された無色の有機基を表し、(t+q)は3~4である。(c)は少なくとも一つの $\text{SO}_3\text{H}$ 基と同数の $\text{COSH}$ 及び $\text{COOH}$ から選択された基を有する)

【外7】

トイエロー142、C. I. ダイレクトイエロー194から選ばれる少なくとも一つである請求項22に記載のインク。

【請求項24】 前記青色染料が、前記構造式(c)で示される化合物、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー13、C. I. アシッドブルー68、C. I. アシッドブルー69、C. I. アシッドブルー138、C. I. アシッドブルー185、C. I. アシッドブルー249、C. I. アシッドブルー258、C. I. ダイレクトブルー83、C. I. ダイレクトブルー86、C. I. ダイレクトブルー87、C. I. ダイレクトブルー95、C. I. ダイレクトブルー143、C. I. ダイレクトブルー166、C. I. ダイレ

クトブルー 176、C. 1. ダイレクトブルー 199 から選ばれる少なくとも一つである請求項 22 に記載のインク。

【請求項 25】 前記構造式 (d) で示される染料と前記黄色染料との混合比が、重量比で 40 : 1 ~ 4 : 1 の範囲にある請求項 22 または 23 に記載のインク。

【請求項 26】 前記構造式 (d) で示される染料と前記青色染料との混合比が、重量比で 40 : 1 ~ 4 : 1 の範囲にある請求項 22 または 24 に記載のインク。

【請求項 27】 前記有機アミンがモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン及びトリプロパノールアミンから選ばれる請求項 1 ~ 26 の何れかに記載のインク。

【請求項 28】 前記有機アミンの含有量がインク全重量の 0.01 ~ 5.0 % の範囲にある請求項 1 ~ 27 の何れかに記載のインク。

【請求項 29】 インク滴を記録信号に応じてオリフィスから吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、上記インクが請求項 1 ~ 28 の何れかに記載のインクであることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 30】 インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させる請求項 29 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 31】 インクを収容したインク収容部、該インクをインク滴として吐出させるためのヘッド部を備えた記録ユニットにおいて、前記インクが請求項 1 ~ 28 の何れかに記載のインクであることを特徴とする記録ユニット。

【請求項 32】 ヘッド部がインクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させるヘッドである請求項 31 に記載の記録ユニット。

【請求項 33】 インク収容部がポリウレタンまたはセルロースまたはポリビニルアセテートで形成されている請求項 31 または 32 に記載の記録ユニット。

【請求項 34】 インクを収容したインク収容部を備えたインクカートリッジにおいて、前記インクが請求項 1 ~ 28 の何れかに記載のインクであることを特徴とするインクカートリッジ。

【請求項 35】 インク収容部がポリオレフィンで形成された接液面を有する請求項 34 に記載のインクカートリッジ。

【請求項 36】 インクを収容したインク収容部と、該インクをインク滴として吐出させるためのヘッド部を有する記録ユニットを備えたインクジェット記録装置において、前記インクが請求項 1 ~ 28 の何れかに記載のインクであることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項 37】 ヘッド部がインクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させるヘッドである請求項 36

に記載のインクジェット記録装置。

【請求項 38】 インク収容部が、ポリウレタンまたはセルロースまたはポリビニルアセテートで形成されている請求項 36 または 37 に記載のインクジェット記録装置。

【請求項 39】 インク滴を吐出するための記録ヘッド、インクを収容したインク収容部を有するインクカートリッジ及び該インクカートリッジから記録ヘッドにインクを供給するためのインク供給部を備えたインクジェット記録装置において、前記インクが請求項 1 ~ 28 の何れかに記載のインクであることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項 40】 記録ヘッドが、インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させるヘッドである請求項 39 に記載のインクジェット記録装置。

【請求項 41】 インク収容部がポリオレフィンで形成された接液面を有する請求項 39 または 40 に記載のインクジェット記録装置。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はインクジェット記録技術に関し、詳しくは、染料の溶解安定性に優れ、普通紙に対して印字物の耐水性に優れ、高画質なカラー画像が得られるインク、これを用いたインクジェット記録方法、記録ユニット、インクカートリッジおよびインクジェット記録装置に関する。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の目的は、種々の普通紙に対して印字物の耐水性が良好で、画像品位に悪影響を与えることなく、インクの長期保存後でもオリフィスでの目詰まりがなく、インクの保存安定性等の信頼性を確保したインク、これを用いたインクジェット記録方法、かかるインクジェット記録方法に用いられる記録ユニット、インクカートリッジ及びインクジェット記録装置を提供することにある。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

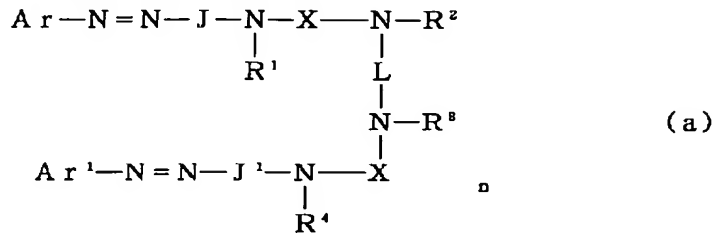
【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】即ち本発明にかかるインクは、色材及びこ

れを溶解する液媒体を含むインクであって、該インクはカウンターイオンとして少なくとも一つのアンモニウムイオンを有する染料、有機アミンおよび含窒素化合物とを含有することを特徴とし、更に界面活性剤を含有し、あるいは更に水酸化物、アルカリ金属塩のうちの少なくとも一つの化合物を含有し、あるいは更に硫酸塩を含有するインクであり、前記染料が少なくとも一つのカルボキシル基を有し、前記染料が2価の有機結合基を有し、前記染料が下記構造式(a)～(d)で示される化合物の-COOHもしくは-COSHのうちの少なくとも1



(式中、ArおよびAr<sup>1</sup>は各々独立にアリール基又は置換アリール基を表し、ArおよびAr<sup>1</sup>の少なくとも一方は-COOH及び-COSHから選ばれる置換基を少なくとも一つ有する。JおよびJ<sup>1</sup>はそれぞれ独立に下式(1)～(3)で表されるいずれかの基である。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

つがアンモニウムで造塩されたもののうちの少なくとも1種であるインクである。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】

【外8】

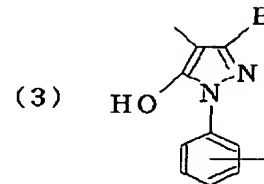
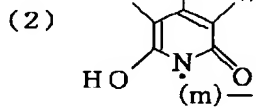
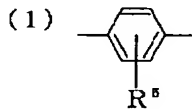
【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】

【外9】



式中、R<sup>5</sup>は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシハロゲン、シアノ基、ウレイドおよびNHCOOR<sup>6</sup>から選択される基であり、R<sup>6</sup>は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基または置換アラルキル基を表す。Tはアルキル基を表し、Wは水素原子、シアノ基、-CONR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>、ピリジニウムおよび-COOHから選択される基であり、mはC<sub>2</sub>～C<sub>8</sub>のアルキレン鎖を表し、Bは水素原子、アルキル基又は-COOHを表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基または置換アルキル基を表す。Lは2価の有機

結合基を表す。Xは独立にカルボニル基又は下式(4)～(6)で表されるいずれかの基である。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

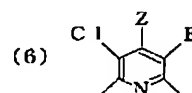
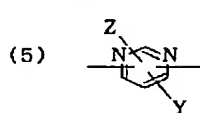
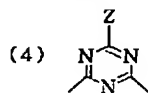
【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】

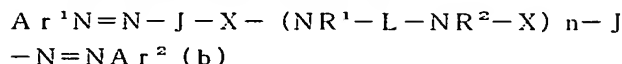
【外10】



式中、ZはOR<sup>7</sup>、SR<sup>7</sup>またはNR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>を表し、Yは水素原子、塩素原子あるいはシアノ基を表し、Eは塩素原子あるいはシアノ基を表す。R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>は各々独立に水素原子、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール

基、アラルキル基、置換アラルキル基、またはR<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>が結合された窒素原子と一緒に5員環又は6員環を形成するに必要な原子群を表す。(a)がSO<sub>3</sub>H基を持たない場合は少なくとも2つの-COOHおよび-COSHから選ばれた基を有し、(a)がSO<sub>3</sub>H基を持つ場

合は-COOHおよび-COSHから選ばれた基を少なくともSO<sub>3</sub>H基の数と同数有する)



(式中Jは以下の基を表し、

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

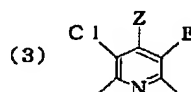
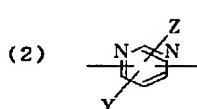
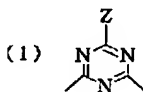
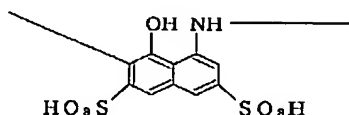
【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

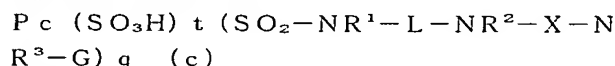
【補正内容】

【0016】

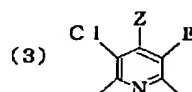
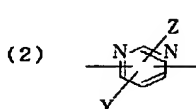
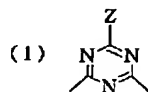
【外11】



式中ZはNR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>、SR<sup>5</sup>またはOR<sup>5</sup>を表し、Yは水素原子、塩素原子、Z、SR<sup>6</sup>、またはOR<sup>6</sup>を表し、Eは塩素原子あるいはシアノ基を表す。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は各々独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、置換アラルキル基又はR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>が結合された窒素原子と一緒に5員環又は6員環を形成するに必要な原子群を表す。(b)は-COOHおよび-COSHから選ばれた基を少なくともSO<sub>3</sub>H基の数と同数有する)



(式中Pcは金属を含有するフタロシアニン核を表し、



式中ZはNR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>、SR<sup>6</sup>またはOR<sup>6</sup>を表し、Yは水素原子、塩素原子、Z、SR<sup>7</sup>またはOR<sup>7</sup>を表し、Eは塩素原子あるいはシアノ基を表す。R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基、又はR<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>が結合された窒素原子と一緒に5員環又は6員環を形成するに必要な原子群を表す。Gは-COSH及び-COOHから選択された1個又は2個の基によって置換された無色の有機基を表し、(t+q)は3~4である。(c)は少なくとも一

Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>は独立にアリール基又は置換アリール基を表し、Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>の少なくとも一方は-COOHおよび-COSHから選ばれた置換基を少なくとも一つ有する。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は各々独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基又は置換アルケニル基を表す。Lは2価の有機結合基を表し、nは0又は1であり、Xはカルボニル基又は下式(1)~(3)で表されるいずれかの基である。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】

【外12】

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラルキル基又は置換アラルキル基を表す。Lは2価の有機結合基を表し、Xはカルボニル基又は下式(1)~(3)で表されるいずれかの基である。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】

【外13】

つのSO<sub>3</sub>H基と同数のCOSH及びCOOHから選択された基を有する)

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

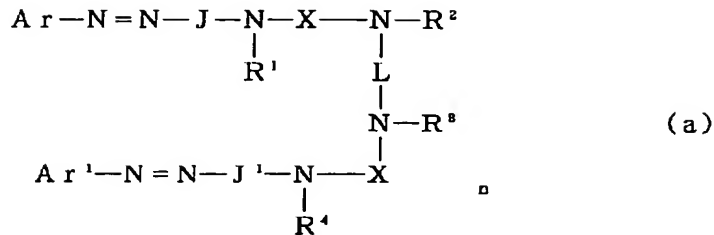
【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】

【外15】



(式中、Ar および Ar<sup>1</sup> は各々独立にアリール基又は置換アリール基を表し、Ar および Ar<sup>1</sup> の少なくとも一方は-COOH 及び -COS H から選ばれる置換基を少なくとも一つ有する。J および J<sup>1</sup> はそれぞれ独立に下式 (1) ~ (3) で表されるいずれかの基である。

【手続補正 13】

【補正対象書類名】明細書

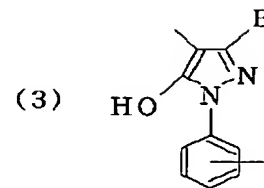
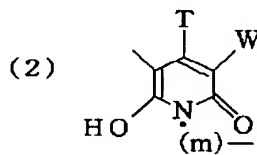
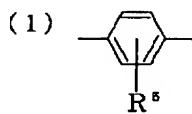
【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】

【外 16】



式中、R<sup>5</sup> は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシハロゲン、シアノ基、ウレイドまたは NHCOR<sup>6</sup> から選択される基であり、R<sup>6</sup> は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基または置換アラルキル基を表す。T はアルキル基を表し、W は水素原子、シアノ基、-CONR<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、ピリジニウムおよび -COOH から選択される基であり、m は C<sub>2</sub> ~ C<sub>8</sub> のアルキレン鎖を表し、B は水素原子、アルキル基又は -COOH を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>10</sup> および R<sup>11</sup> はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基または置換アルキル基を表す。L は 2 価の有機

結合基を表す。X は独立にカルボニル基又は下式 (4) ~ (6) で表されるいずれかの基である。

【手続補正 14】

【補正対象書類名】明細書

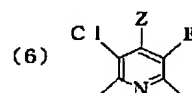
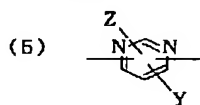
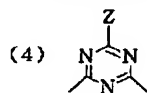
【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】

【外 17】



式中、Z は OR<sup>7</sup>、SR<sup>7</sup> または NR<sup>8</sup>R<sup>9</sup> を表し、Y は水素原子、塩素原子あるいはシアノ基を表し、E は塩素原子あるいはシアノ基を表す。R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup> および R<sup>9</sup> は各々独立に水素原子、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、置換アラルキル基、または R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup> が結合された窒素原子と一緒に 5 員環又は 6 員環を形成するに必要な原子群を表す。(a) が SO<sub>3</sub>H 基を持たない場合は少なくとも 2 つの -COOH および -COS H から選ばれた基を有し、(a) が SO<sub>3</sub>H 基を持つ場合は -COOH および -COS H から選ばれた基を少なくとも SO<sub>3</sub>H 基の数と同数有する)

一般式 (a) で表される化合物の中で好ましい化合物は、置換基として Ar、Ar<sup>1</sup> が少なくとも 1 つの -COOH を有するアリール基又は置換アリール基、J、J<sup>1</sup>

<sup>1</sup> が前記式 (1)、(2) で表される基、X が前記式 (4)、(5) で表される基を有する化合物である。

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

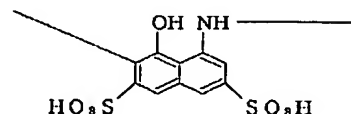
【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】

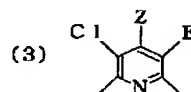
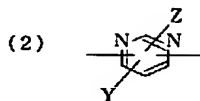
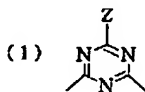
【外 23】



Ar<sup>1</sup> および Ar<sup>2</sup> は各々独立にアリール基又は置換アリ

ール基を表し、 $Ar^1$ および $Ar^2$ の少なくとも一つは—COOHおよび—COSHから選ばれた置換基を少なくとも一つ有する。 $R^1$ および $R^2$ は各々独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基又は置換アルケニル基を表す。 $L$ は2個の有機結合基を表し、 $n$ は0又は1であり、 $X$ はカルボニル基又は下式(1)～(3)で表されるいずれかの基である。

【手続補正16】



式中 $Z$ は $NR^3R^4$ 、 $SR^6$ または $OR^6$ を表し、 $Y$ は水素原子、塩素原子、 $Z$ 、 $SR^6$ 、または $OR^6$ を表し、 $E$ は塩素原子あるいはシアノ基を表す。 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^6$ および $R^6$ は各々独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、置換アラルキル基又は $R^3$ 、 $R^4$ が結合された窒素原子と一緒に5員環又は6員環を形成するに必要な原子群を表す。(b)は—COOHおよび—COSHから選ばれた基を少なくともとも $SO_3$

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正内容】

【0042】

【外24】

H基の数と同数有する)。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

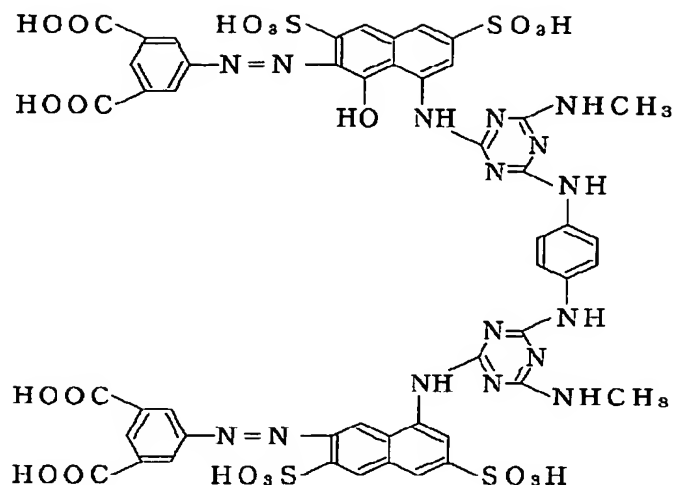
【補正方法】変更

【補正内容】

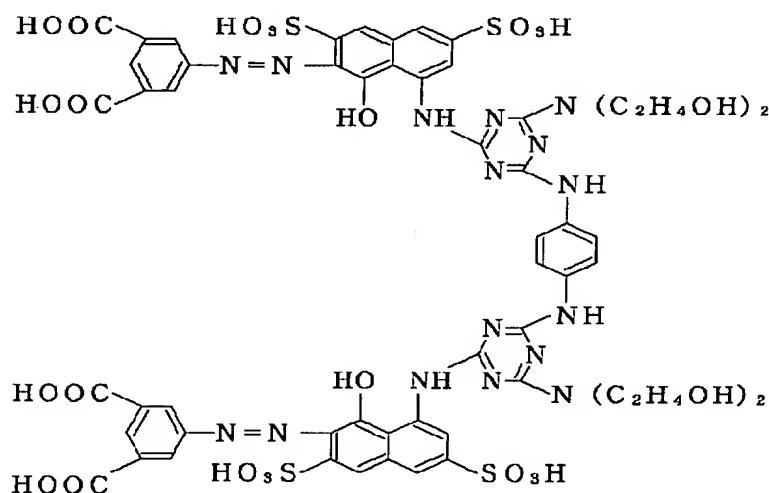
【0048】

【外28】

## 例示化合物 20



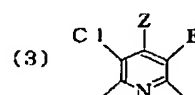
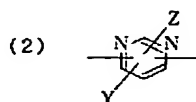
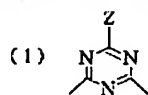
## 例示化合物 21



$Pc(SO_3H)_t(SO_2-NR^1-L-NR^2-X-NR^3-G)_q$  (c)

(式中  $Pc$  は金属を含有するフタロシアニン核を表し、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラルキル基又は置換アラルキル基を表す。  $L$  は 2 価の有機結合基を表し、 $X$  はカルボニル基又は下式

(1) ~ (3) で表されるいずれかの基である。



式中  $Z$  は  $NR^4R^5$ 、 $SR^6$  または  $OR^6$  を表し、 $Y$  は水素原子、塩素原子、 $Z$ 、 $SR^7$ 、または  $OR^7$  を表し、 $E$  は塩素原子あるいはシアノ基を表す。 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  およ

【手続補正 18】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0049

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0049】

【外 29】

び  $R^7$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基、又は  $R^4$ 、 $R^5$  が結合された窒素



原子と一緒に5員環又は6員環を形成するに必要な原子群を表す。Gは—COSH及び—COOHから選択された1個又は2個の基によって置換された無色の有機基を

表し、 $(t+q)$ は3～4である。 $(c)$ は少なくとも一つの $\text{SO}_3\text{H}$ 基と同数のCOSH及びCOOHから選択された基を有する)。